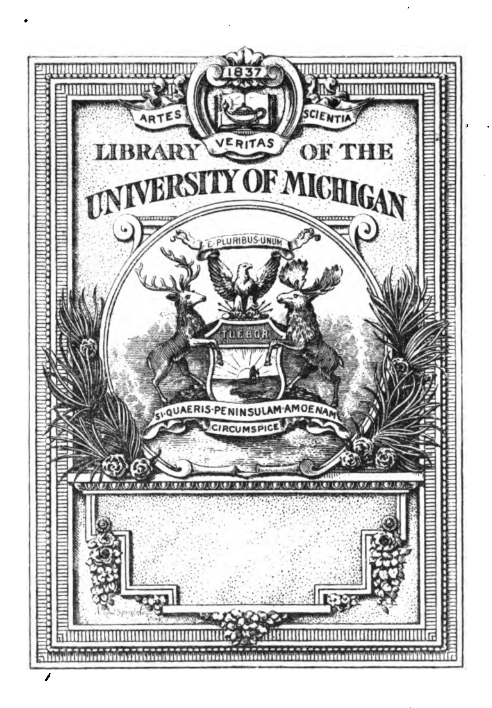



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

VOLUMETRISCHE ANALYSE.

UNTER ZUGRUNDELEGUNG DER IN DIE

PHARMACOPOEA GERMANICA. EDITIO ALTERA

AUFGENOMMENEN

TITRIERMETHODEN.

EIN HAND- UND LEHRBUCH FÜR APOTHEKER UND CHEMIKER.

VON

DR. R. RIETH.

MIT EINEM VORWORT

VON

DR. A. HILGER,

PROFESSOR D. PHARMAZIE U. ANGEWANDTEN CHEMIE D. UNIVERSITÄT ERLANGEN

MIT SIEBENUNDZWANZIG FIGUREN.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

Inhalt.

Anhang.

III. Lösungen zu volumetrischen Prüfungen.

Vorwort.

Der Verfasser vorliegenden Werkchens, Herr Dr. RIETH, der sich schon früher durch seine *Volumetrie* die Anerkennung von Fachkreisen erworben hat, hat sich auf meine und andrer Fachgenossen Anregung hin der dankbaren Aufgabe unterzogen, ein kleines Handbuch, zugleich Lehrbuch für volumetrische Arbeiten (Titrieranalysen) für das pharmazeutische und chemische Publikum zu bearbeiten. Der Gedankenaustausch auf diesem Gebiete mit dem Herrn Verfasser, zu welchem mir mein wiederholter längerer Aufenthalt als Mitglied der Pharmakopöe-Kommission in Berlin Gelegenheit bot, veranlafste mich, mich für dieses Unternehmen zu interessieren, das nun vollendet vorliegt. Vor allem haben die volumetrischen Arbeiten, welche die neue deutsche Pharmakopöe aufgenommen hat, die gebührende Berücksichtigung gefunden, nicht minder die volumetrischen Methoden, welche überhaupt zur Anwendung gelangen, sei es auf rein chemischem, physiologisch-chemischem oder technisch-chemischem Gebiete. Sowohl derjenige, welcher keine Gelegenheit fand, sich mit den volumetrischen Arbeiten vertraut zu machen, wird in diesem Werkchen die nötige Anleitung finden,

als auch der Fachmann in diesem litterarischen Erzeugnisse ein brauchbares Handbuch zum Nachschlagen und Orientieren begrüſsen. Sind auch in dem systematischen Teile vor allem die für pharmazeutische Fachkreise wichtigen Bestimmungsmethoden mehr oder weniger in den Vordergrund gedrängt, so ist auch anderseits kaum eine der gangbaren, in der Technik und physiologischen Chemie benutzten Titriermethoden zu vermissen, wodurch das ganze Werk die angestrebte Vollkommenheit für Fachkreise erreicht haben wird.

Erlangen, im März 1883.

Dr. A. Hilger,
Professor der Universität.

Atomgewichte,

welche den Berechnungen zu Grunde gelegt wurden.

Name	Symbol	At.-Gew. H = 1	Name	Symbol	At.-Gew. H = 1
Aluminium	Al	27,4	Natrium	Na	23
Antimon	Sb	122	Nickel	Ni	59
Arsen	As	75	Niob	Nb	94
Baryum	Ba	137	Osmium	Os	199
Beryllium	Be	9,2	Palladium	Pd	106
Blei	Pb	207	Phosphor	P	31
Bor	B	11	Platin	Pt	197
Brom	Br	80	Quecksilber	Hg	200
Cadmium	Cd	112	Rhodium	Rh	104
Caesium	Cs	133	Rubidium	Rb	85
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	104
Cer	Ce	138	Sauerstoff	O	16
Chlor	Cl	35,5	Schwefel	S	32
Chrom	Cr	52,5	Selen	Se	79
Didym	Di	145	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	56	Silicium	Si	28
Erbium	E	169	Stickstoff	N	14
Fluor	Fl	19	Strontium	Sr	87,5
Gallium	G	69	Tantal	Ta	182
Gold	Au	196,7	Tellur	Te	128
Indium	In	113,4	Thallium	Tl	204
Jod	J	127	Thorium	Th	231,5
Iridium	Ir	198	Titan	Ti	48
Kalium	K	39	Uran	U	120
Kobalt	Co	59	Vanadium	V	51,2
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63,4	Wismut	Bi	208
Lanthan	La	139	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7	Yttrium	Y	93
Magnesium	Mg	24	Zink	Zn	65
Mangan	Mn	55	Zinn	Sn	118
Molybdän	Mo	96	Zirconium	Zi	90

I.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Volumetrische Analyse bezeichnet in der Chemie diejenige Art der quantitativen Bestimmung, bei welcher der zu bestimmende Körper mit einem passenden Reagens gemessen wird. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wird der zu bestimmende Körper in eine faſsbare und wägbare Form gebracht, sei es im isolierten Zustande oder in einer Verbindung von bekannter und deshalb berechenbarer Zusammensetzung. Die volumetrische Analyse dagegen ermittelt die Quantität eines Körpers nicht aus der Wirkung seiner Schwere, sondern aus der Wirkung seiner Valenz.

Definition.

Wir wissen, seitdem das Gesetz der Stöchiometrie gefunden ist, daſs Gewicht und Gröſse der chemischen Wirkung in einer unabänderlichen Relation stehen. Es braucht also nur eines dieser beiden bekannt zu sein, um das andre berechnen zu können. Die volumetrische Analyse schlieſst nun aus dem Maſse der chemischen Wirkung oder, was dasselbe sagt, aus der Valenz auf das Gewicht. Wir wissen ganz genau, daſs die chemische Wirkung von 63 Gewichtsteilen Salpetersäure NO_3H der chemischen Wirkung von 56 Kalihydrat OKH äquivalent sind. Wir würden, um ein unbekanntes Gewicht Kalihydrat zu bestimmen, nach gewichtsanalytischer Methode dasselbe in reiner Form oder in Form einer Verbindung bekannter Zusammensetzung wägen, dagegen nach volumetrischer Methode mit einem bekannten Gewichte

Salpetersäure, oder was gleichbedeutend wäre, mit einem bestimmten Volum Salpetersäure bekannter Konzentration messen. Um dies zu können ist erforderlich, die Grenze bestimmen zu können, bis zu welcher das Kalihydrat auf die Salpetersäure gewirkt hat, d. h. es mufs die Grenze erkannt werden können, an welcher behufs des Messens bei allmählichem Zugeben von bekannter Salpetersäure zu unbekanntem Kalihydrat die Wirkung des letzteren auf das erstere aufhört. Diese Grenze können wir bei dem gewählten Beispiele nicht direkt in der Lösung sehen, denn sowohl beide Körper als deren Verbindung sind löslich und farblos; setzen wir aber einen dritten Körper, das Phenolphtaleïn, hinzu, dessen Lösung durch freies Kalihydrat sich rot färbt, und dessen durch Kalihydrat rot gefärbte Lösung durch unverbundene Salpetersäure entfärbt wird, so haben wir ein Mittel, zu erkennen, wann bei allmählichem Zusatz von Salpetersäure zu Kalihydrat letzteres aufhört die Salpetersäure zu binden und mithin die nachfolgende Salpetersäure frei und unverbunden bleibt.

Wenn auch bei Anwendung dieser quantitativen Bestimmungsmethode der Körper, welcher bestimmt werden soll, nicht gewogen wird, so ist dennoch die Anwendung der Wage nicht ausgeschlossen, da wir kein andres Mittel besitzen, das Mafs der chemischen Valenz in einer andern Einheit auszudrücken als in Gewicht des Körpers, mit welchem wir messen. Es wird daher notwendig sein, den Körper, mit welchem man mifst, zu wägen; einer der vielen Vorteile dieser Methode aber liegt darin, dafs man nicht für jede Analyse eine Wägung machen mufs, sondern dafs man sich mit einer Wägung eine Lösung des Reagens machen kann, welche zu vielen, ja bis zu Hunderten von Analysen ausreicht. Man macht also Wägungen im voraus, die beim Bedarf zur Hand sind.

Die Methoden, welche bei der gewichtsanalytischen Bestimmung üblich sind, werden in den wenigsten Fällen bei der volumetrischen Analyse anwendbar sein, es be-

darf vielmehr stets einer solchen Wahl der Mittel und der Ausführung, dafs das Ende der Einwirkung, welche nach dem stöchiometrischen Gesetz im genauesten Verhältnis zu der Masse des zu untersuchenden Körpers steht, sichtbar erkannt werden kann. Als solche Erkennungszeichen können die verschiedenartigsten Erscheinungen dienen, z. B. das Verschwinden einer Farbe, wie bei Bestimmung eines Alkalis durch Säure, wobei die rote Farbe des Phenolphtaleïns sofort auftritt, sobald das zuströmende Alkali nicht mehr gebunden wird, oder bei Bestimmung der Schwefligsäure durch Jod, wobei in dem Augenblicke die blaue Farbe der Jodstärke auftritt, wenn das zufliefsende Jod frei und unverbunden in der Lösung bestehen kann; ferner das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, wie bei der Chlorbestimmung mit Silberlösung oder umgekehrt; ferner der Beginn der Bildung eines Niederschlages, wie bei der Cyanbestimmung nach LIEBIG; ferner die Veränderung der Farbe des Niederschlages, wie bei der Silberbestimmung nach MOHR.

Instrumente.

Nach vorhergehender Betrachtung wird bei der volumetrischen Analyse die Quantität des zu bestimmenden Körpers gemessen, man bedarf also gewisser Instrumente, welche möglichst genaues Abmessen selbst kleiner Flüssigkeitsmengen gestatten.

Es wird zweckmäfsig sein, um die Einrichtung und den Gebrauch solcher Instrumente kennen zu lernen, und deren Vollkommenheiten prüfen zu können, wenn die Art der Anfertigung derselben näher betrachtet wird. Zunächst ist hierzu die allen wissenschaftlichen Arbeiten zu Grunde liegende Einheit des Mafses, des Gewichtes und des Volumens zu kennen notwendig. Als unabänderliche Gröfse hat man den Erdquadranten

Einheit des Mafses, des Gewichtes und des Volumens.

oder den Bogen vom Äquator bis zum Pole angenommen.

Diesen Bogen hat man in 10000000 gleiche Teile geteilt und 1 Teil als Einheit angenommen und Meter genannt. Diese Einheit ist in Form eines Platiniridiumstabes (89,41 % Pt, 10,17 % Ir) in einem Raume von konstanter Temperatur in Paris im Staatsarchive niedergelegt, und obschon spätere Ausmessungen des Erdquadranten einen Fehler der früheren Ausmessung, welche der angenommenen Einheit zu Grunde gelegt war, nachwiesen, hat man mit Rücksicht darauf, dafs alle wissenschaftlichen Instrumente nach dem angenommenen Meter eingeteilt waren, dieses Mafs beibehalten.

Bei den Multiplikationen des Meters werden die griechischen, bei den Divisionen die lateinischen Zahlwörter zur Hilfe genommen.

1 Meter	= Meter		
10 „	= Dekameter	1/10 Meter	= Decimeter
100 „	= Hektometer	1/100 „	= Centimeter
1000 „	= Kilometer	1/1000 „	= Millimeter

Die Einheit des Volumens ist von dem Metermafse insofern abgeleitet, als der Raum, den ein Kubus von 1 Dezimeter Länge seiner Seiten einnimmt, als diese Einheit gilt und Liter genannt ist. Die Multiplikationen und Divisionen geschehen wieder analog wie bei dem Metermafse:

1 Liter	= Liter		
10 „	= Dekaliter	1/10 Liter	= Deciliter
100 „	= Hektoliter	1/100 „	= Centiliter

Der tausendste Teil eines Liters, das ist also der Raum, den ein Kubus von 1 Centimeter Länge seiner Seiten einnimmt, müfste danach konsequenter Weise Milliliter heifsen, er wird aber Kubikcentimeter (ccm) genannt.

Das Gewicht leitet sich vom Metermafse dadurch ab, dafs das Gewicht Wasser, welches ein Kubikcentimeter Raum bei 4° C. im luftleeren Raume einnimmt, als Einheit angenommen, Gramm genannt wird, und die

Multiplikation und Division wieder wie beim Längenmafse und Hohlmafse konstruiert wird.

1 Gramm	= Gramm				
10 „	= Dekagramm	1/10	Gramm	= Decigramm	
100 „	= Hektogramm	1/100	„	= Centigramm	
1000 „	= Kilogramm	1/1000	„	= Milligramm	

Unsre Mefsinstrumente werden nun mit Hilfe dieser Einheiten eingeteilt.

Operiert man aber mit diesen Einheiten, so macht man eigentlich einen kleinen Fehler. Wie vorhin gesagt, ist als Einheit des Gewichtes angenommen das Gewicht Wasser bei seiner gröfsten Dichte, nämlich 4° C., welches 1 ccm im luftleeren Raume erfüllt. Unsre Wägungen sind aber im luftgefüllten Raume ausgeführt. Das Gewicht, dessen man sich zum Wägen bedient, wird, wenn es im luftleeren Raume seine richtige Schwere hat, im luftgefüllten Raume falsch sein, und zwar wird es um das Gewicht des Volumens Luft, welches es verdrängt, zu leicht sein. Dieses Volum und mithin auch die Gröfse der Differenz ist abhängig vom spezifischen Gewichte des Materials, aus welchem das Gewicht konstruiert ist. Ein Gewicht aus Platin gefertigt und ein solches aus Aluminium werden, wenn sie im luftleeren Raume beide richtig sind und also übereinstimmen, im luftgefüllten Raume beide falsch und noch dazu ungleich falsch sein. Diesen Fehler könnte man leicht ausgleichen durch Vergröfserung des Gewichtes um soviel, als es von der Luft gehoben wird. Der Fehler kann aber wegen der Kleinheit vernachlässigt werden, da das Volum der spezifisch schweren Gewichte und mithin auch das Volum der verdrängten Luft klein ist.

Gröfser wird der Fehler bei den abzuwägenden Flüssigkeiten. 1 Liter Wasser verdrängt 1 Liter Luft, welches, als trocken angenommen, bei 0° C. und 760 mm Barometerstand 1,29 g schwer ist, um so viel wird also 1 Liter Wasser weniger als 1 kg schwer sein, oder wenn man das Wasser nicht abmessen, sondern abwägen will, wie in unserm Falle, wird 1 kg Wasser um 1,29 ccm

mehr Raum als 1 Liter, also 1001,29 ccm einnehmen und also auch im luftleeren Raume 1001,29 g schwer sein. Diese Zahl verringert sich bis 1001, wenn man nicht bei 0° C., sondern bei der konventionell als mittleren angenommenen Temperatur von 17,5° C. wägt. Hiernach wird man ziemlich genau 1 Liter Wasser bei 0° C. haben, wenn man 999 g bei 17,5° C. im luftgefüllten Raum abwägt. Die Differenz, welche zwischen Wägungen im luftleeren Raume, worauf die Feststellung der Gewichtseinheit, nämlich das Gramm, basiert, und der Wägung im luftgefüllten Raume beträgt also ziemlich 0,1 %; ist also kleiner als die Fehler, welche unsre analytischen Methoden einschliefsen und könnte füglich vernachlässigt werden.

Diese Frage ist hier nur zur Sprache gebracht worden, weil sie beweist, dafs unsre sämtlichen Mefsinstrumente falsch sind, und man darüber gestritten hat, ob es zulässig sei, mit unrichtigen Mefsinstrumenten zu analysieren.

Für den vorliegenden Fall ist es aber völlig gleichgültig, ob die Instrumente wirklich den auf der Skale bemerkten Inhalt besitzen oder nicht, es hat sogar auf die Zuverlässigkeit der Analyse keinen Einflufs, wenn sie erheblich falsch sind. Ebensowenig leidet die Analyse an Zuverlässigkeit, wenn die Gewichte völlig unrichtig sind und willkürlich von dem Normalgramm als Einheit abweichen. Auch ist durchaus nicht erforderlich, dafs die Gewichte, mit denen man die zu analysierende Substanz abwägt, sich in genauer Übereinstimmung zu den Mefsinstrumenten befinden, mit denen man die abgewogene Substanz bestimmt, also dafs 1 ccm Wasser bei 4° C. gleich 1 g ist, wobei allerdings angenommen werden mufs, dafs man sich auch bei Anfertigung der volumetrischen Lösungen derselben unrichtigen Gewichte bedient hat. Vorausgesetzt wird nur, dafs alle zur Verwendung kommenden Mefsgefäfse unter einander richtig sind, und ebenso, dafs die Gewichte unter einander richtig sind, d. h. dafs z. B. der 200ccm-

Kolben genau doppelt so grofs ist, wie der 100ccm-Kolben, dafs jeder Kubikcentimeter der Bürette gleich viel fafst, dafs das 10g-Stück 10mal so schwer ist, wie das 1g-Stück. u. s. f.

Ein Beispiel wird dies erläutern. Angenommen, man wollte Silbernitrat auf seine Reinheit prüfen; das Molekulargewicht des Silbernitrats ist 170, das des Natriumchlorids 58,5, und ferner angenommen, man habe mit richtigen, mit dem Normalgewicht übereinstimmenden Gewichten 1,7 g Silbernitrat zur Analyse abgewogen, und titriere diese mit einer Lösung, welche im richtigen Liter 58,5 g Natriumchlorid enthalte, so wird man 10 ccm dieser Lösung, welche 0,585 g Natriumchlorid enthalten, zur vollständigen Ausfüllung gebrauchen müssen. Anderseits angenommen, die Gewichte seien doppelt zu schwer, so wird man aufs Normalgewicht bezogen 3,4 g Silbernitrat statt 1,7 g abgewogen haben, man wird aber dann auch notwendiger Weise 117 g Natriumchlorid statt 58,5 zur Normallösung abgewogen haben. Es sei nun ferner noch das Liter nur halb so grofs als das Normalliter, also nicht nur unrichtig, sondern auch nicht korrespondierend mit den unrichtigen Gewichten, so werden in 10 ccm, d. h. im hundertsten Teile dieses unrichtigen Liters 1,17 g Natriumchlorid enthalten sein, die zu 3,4 g Silbernitrat in demselben Verhältnis stehen, wie bei richtigem Mafs und Gewicht die 0,585 g Natriumchlorid zu 1,7 g Silbernitrat standen:

$$0{,}585 : 1{,}7 = 1{,}17 : 3{,}4.$$

Man wird auch in beiden Fällen in demselben Verhältnis weniger Natriumchloridlösung gebrauchen, in welchem das Untersuchungsobjekt nicht chemisch rein ist. Gebrauchte man statt 10 nur 7,5 ccm in dem einen Falle, so wird man eben so viel im andern Falle gebrauchen, und aus beiden berechnet sich der Prozentgehalt ganz richtig zu 75 %.

Büretten.

Das wesentlichste Instrument ist die Bürette, d. h. eine möglichst cylindrische Glasröhre, welche der Länge nach eine Skale eingeätzt trägt, deren Abstände Hohl-

räume einschliefsen, welche Kubikcentimeter oder Unterabteilungen desselben umfassen.

Das wirkliche von der Skale angegebene Mafs ist nicht genau dem Kubikcentimeter entsprechend, sondern etwas gröfser. Es ist bei Ausmessung aller Mefsinstrumente, die man Kalibrierung nennt, auf drei Momente Rücksicht genommen: auf die Ausdehnung der Flüssigkeit sowohl wie des Glases, und auf diejenige Menge Flüssigkeit, welche noch nach dem Ausfliefsen die innere Wand des Mefsgefäfses benetzt. Bei der Kalibrierung auf das wissenschaftlich vereinbarte Mafs, nämlich auf genau 1 ccm Hohlraum bei 4° C. der Bürette von einem Teilstrich zum andern wird man Korrektionen anbringen müssen, weil ja der ausgeflossene Teil 1 ccm sein soll, und dieser alsdann um so viel zu klein wäre, als an der innern Wandung hängen geblieben ist, und falls man bei einer andern Temperatur als 4° C. hätte ausfliefsen lassen, müfste auch noch mit Zuhilfenahme der Ausdehnungskoeffizienten des Glases und der Flüssigkeit eine Umrechnung auf dieses Mafs vorgenommen werden.

Kalibrierung.

Bei dem Kalibrieren der Mefsinstrumente wird aber allen diesen Einflüssen genügend Rechnung getragen. Ein ccm Wasser bei 4° C. wiegt 1 g. Mit höherer Temperatur ändert sich das Volum, aber nicht das Gewicht. Wird nun, wie es vom Verfertiger der Mefsinstrumente in Wirklichkeit geschieht, aus der zu kalibrierenden Bürette bei der konventionell angenommenen mittleren Temperatur von 17,5° C. in einem Raum derselben Temperatur Wasser in ein genau tariertes Becherglas fliefsen gelassen bis 1 g Gegengewicht genau ausgeglichen ist, so entspricht der Abstand der beiden Niveaus in der Bürette genau 1 g Wasser bei 4° C., und es sind dabei die drei störenden Einflüsse berücksichtigt. Hat man vorher der ganzen Länge nach einen wenige Millimeter breiten Papierstreifen auf die Bürette aufgeklebt, so kann man mit einer feinen Feder den verschiedenen Stand des Niveaus bezeichnen, und indem

man von der gefüllten Bürette bis zur entleerten von einem Kubikcentimeter zum andern fortfährt, das ganze Rohr einteilen. Nach vollendeter Teilung wird das Rohr mit Wachs als Ätzgrund überzogen, die Striche auf das Glas übertragen, mit der Teilmaschine in Unterabteilungen des Kubikcentimeters geteilt und alsdann die Skale mit den beigeschriebenen Zahlen durch Flufssäure eingeätzt.

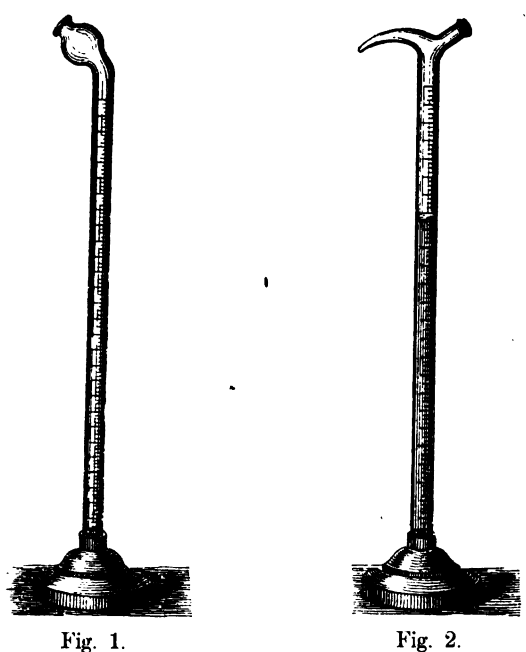


Fig. 1. Fig. 2.

Jetzt entspricht natürlich der Inhalt von einem Teilstrich zum andern genau 1 ccm Wasser bei 4° C. plus der Menge Flüssigkeit, welche die innere Wandung benetzt, und plus der Vergröfserung des Volumen durch Ausdehnung des Glases und des Wassers, oder der ausgeflossene Teil von einem Teilstrich zum andern ist genau 1 ccm = 1 g Wasser bei 4° C.

Es war vorhin gesagt, dafs das Rohr möglichst cylindrisch sein müsse; dies ist deshalb erforderlich, weil die Unterabteilungen nicht ausgemessen oder ausgewogen werden, sondern mit der Teilmaschine in gleich lange Teile, also bei Einteilung in $^1/_{10}$ Kubikzentimeter in 10 gleich lange Teile geteilt werden; dies setzt natürlich

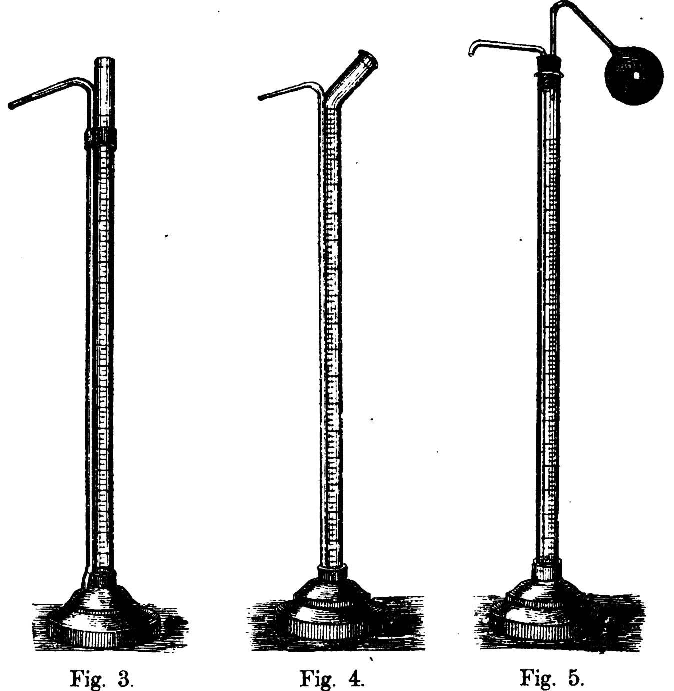


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

cylindrische Beschaffenheit voraus, wenn der kubische Inhalt aller Zwischenräume derselbe sein soll.

Zum Gebrauche erübrigt nun noch, dafs an der Bürette eine bequeme Einrichtung zum Ausfliefsenlassen bis zu einzelnen Tropfen angebracht ist.

Die ältesten Formen sind die in Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 dargestellten, welche aber durch vollendetere For-

men schon längst ersetzt sind, so dafs jene fast nur noch historisches Interesse haben. Fig. 1 ist die von KERSTING konstruierte Form. Fig. 2 ist die in England sehr gebräuchliche Form, Fig. 3 ist die GAY-LUSSACsche, Fig. 4 die GEISSLERsche, Fig. 5 die MOHRsche Bürette. Fig. 1 und 2 sind einfache Röhren, aus denen oben ausgegossen wird, Fig. 3 hat aufsen ein Steigrohr angeblasen. Fig. 4 hat dies Steigrohr zum besseren Schutz gegen Zerbrechen innen angeblasen, Fig. 5 hat wesentlich die Einrichtung von Fig. 4 in einer Abänderung, welche man sich selbst herrichten kann, und aufserdem noch ein Blaserohr nach Art der gewöhnlichen Spritzflasche, auf welches man auch einen hohlen Gummiball stecken kann, der ein seitliches Loch trägt, auf welches man beim Zusammendrücken den benetzten Finger auflegt. Aus allen diesen Formen giefst sich schlecht aus, die Formen mit den Seitenröhren oder inneren Röhren haben aufserdem noch den Nachteil, dafs sie sich schlecht reinigen lassen, und dafs das ganze Instrument wertlos ist, wenn diese Röhre abbrechen sollte, da deren Kapazität bei der Kalibrierung mit berücksichtigt ist.

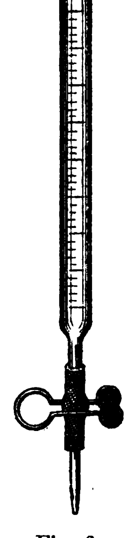


Fig. 6.

MOHR hat eine Form ausgedacht, welche viel gebraucht worden ist, die sog. Quetschhahnbürette. Wie aus der Zeichnung Fig. 6 ersichtlich, endigt das kalibrierte Rohr in ein dünneres Ende, ein über dasselbe geschobenes Kautschukrohr trägt am unteren Ende ein in eine feine Spitze ausgezogenes Glasrohr von derselben Weite wie das Bürettenende. Der mittlere Teil des Kautschukrohres wird durch eine Drahtklemme, welche durch Druck auf die Griffplättchen geöffnet werden kann, bis zum dichten Schliefsen zusammengeprefst. Die Konstruktion und Handhabung des Quetschhahnes ist aus Fig. 7 und Fig. 8 ersichtlich. Eine andre nur aus

Draht gebogene Form dieses sog. Quetschhahnes stellt Fig. 8 dar. Seitdem die Glasbläserkunst sich so sehr vervollkommnet hat, sind fast ausschliefslich Büretten mit Glashahn aus einem Stück in Gebrauch gekommen und deshalb auch zu ausschliefslichem Gebrauch zu empfehlen, weil sie leicht zu reinigen sind, und man auch ätzende Flüssigkeiten, wie Permanganat- und Jodlösung, Chlorwasser etc. einfüllen kann, welche Flüssigkeiten das Kautschuk der Quetschhahnbürette angreifen würden.

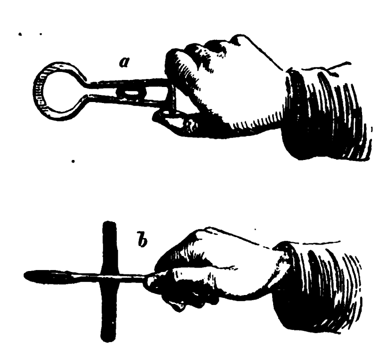


Fig. 7 a und b.

Eine bequeme Form solcher Bürette ist in Fig. 9 dargestellt; sie hat den Vorzug, dafs der Hahn sich bequem drehen läfst, selbst wenn er sich, wie es oft vorkommt, etwas eingeklemmt hat; sie hat aber den Nachteil, dafs der Verbindungskanal von der Bürette zum Hahn wenig zugänglich ist und dadurch die Reinigung erschwert wird.

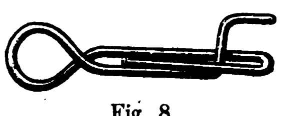


Fig. 8.

Eine kleine Abänderung, Fig. 10, hat diese Bürette noch vielfach erfahren, dafs der Verbindungskanal nicht am tiefsten Punkte der Bürette angeblasen ist, sondern seitlich etwas über dem Boden, damit etwaige feste Partikel sich absetzen können, um nicht die feine Ausflufsspitze zu verschliefsen.

Die vollkommenste, in all ihren Teilen leicht zugängliche Form ist in Fig. 11 dargestellt, und ist diese bei Neuanschaffung am meisten zu empfehlen. In manchen Fällen, z. B. bei häufiger Wiederholung derselben

Analyse, in welchen es wünschenswert erscheint, die Bürette gefüllt zu halten, empfiehlt sich dieselbe noch mit einer aufgeschliffenen Glaskappe (Fig. 12) versehen zu lassen, welche eine Bohrung hat, die mit einer Bohrung der Bürette korrespondiert. Durch Drehung des gut eingefetteten Schliffes kann leicht die Kommunikation mit der äufseren Luft hergestellt werden, wie dies beim Titrieren erforderlich ist, und ebenso leicht abgesperrt werden, um Verdunstung zu verhindern. Will man sich mit einer einfacheren Vorrichtung begnügen, so stürze man einen Reagenscylinder über das obere Ende der Bürette, es schützt dies bei längerem Stehen vollkommen gegen Staub und teilweise gegen Verdunstung.

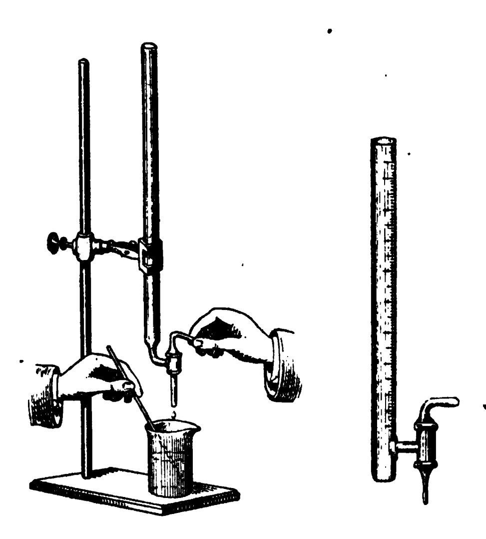


Fig. 9. Fig. 10.

Es sei noch aufmerksam gemacht auf eine Unvollkommenheit, welche sich bei fast allen Büretten findet. Der Abflufskanal vom Glashahn abwärts wird meistens so weit gemacht, dafs sich Wasser und Luft ausweichen können; dies darf nicht sein, er mufs vielmehr so enge sein, dafs selbst bei langsamem Ausfliefsenlassen er sich vollkommen füllen mufs und keine Luftblase zurückbleibt. Bei Nichtbeachtung dieser Vorsicht kann es vorkommen, dafs eine zurückgebliebene Luftblase während des Titrierens durch die ausströmende Flüssigkeit

herausgerissen wird und dadurch irrtümlich mehr Flüssigkeit verbraucht erscheint als die Ablesung ergibt.

Die Büretten werden zweckmäfsig in $^1/_{10}$ ccm geteilt, die Teilstriche so geordnet, dafs die Zehntel nur ganz kurz, fast punktartig sind, je der fünfte Strich wird etwas länger, der ganze Kubikcentimeter noch länger, und dieser trägt seitlich die Zahl. Bei dieser Einteilung lassen sich halbe Zehntel sehr genau schätzen und dies genügt selbst für sehr genaue Messungen. Alle Glasschliffe müssen zeitweise eingefettet werden, auch ist es zweckmäfsig, die Ausflufsspitze aufsen anzufetten, damit sich möglichst kleine Tropfen bilden.

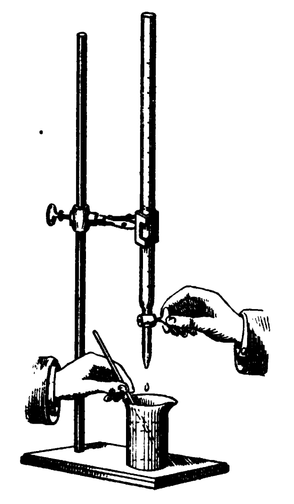


Fig. 11.

Pipetten.

Unter Pipette versteht man ein Mefsinstrument, welches durch Aufsaugen gefüllt wird und gestattet, von einer Flüssigkeit ein bestimmtes Quantum zu entnehmen. Die Pipetten haben häufig die Form Fig. 13, die aber unzweckmäfsig ist, weil es mittels derselben nicht möglich ist, Flüssigkeit einer Flasche zu entnehmen, deren Hals enger ist, als der Durchmesser des Körpers der Pipette; in solchem Falle ist man wegen der unpraktischen Form der Pipette gezwungen, von der Flüssigkeit vorher in ein andres Gefäfs zu giefsen, mit welcher Manipulation aufser der Unbequemlichkeit der Nachteil verbunden ist,

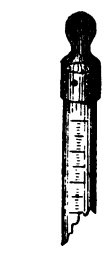


Fig. 12.

dafs bei oftmaliger Wiederholung sich durch Verdunstung der Titer ändern kann, und etwa abgesetzte Unreinigkeiten aufgerührt werden.

Zweckmäfsiger ist die Form Fig. 14, deren unteres Ende, wenn es 20 cm lang ist, bis auf den Boden einer gewöhnlichen Flasche von 1 Liter Kapazität reicht. Zum genauen Abmessen ist erforderlich, dafs die beiden Röhren möglichst dünnen inneren Durchmesser besitzen. Die Bequemlichkeit verlangt auch, dafs die Marke nahe am unteren Ende des oberen Rohres sich befinde. Die Pipette wird durch Saugen bis über die Marke gefüllt, dann rasch der Finger aufgesetzt und durch Lüften des Fingers bis zur Marke auslaufen gelassen. Sitzt die Marke zu hoch, so ist es nur mit Vorsicht zu vermeiden, dafs Flüssigkeit in den Mund gelangt und dafs sie beim Wechseln des Mundes und des Fingers bis unter die Marke abläuft. Die Pipetten tragen eine Marke und ihre Kapazität in Kubikcentimeter ist auf dem weiten Teile eingeätzt. Diese Pipetten heifsen Vollpipetten.

Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

Eine andre Art Pipetten, Fig. 15, gestattet jede beliebige Menge von Flüssigkeit zu nehmen oder auslaufen zu lassen; sie sind ähnlich den Büretten konstruiert, indem sie aus einer cylindrischen, ihrer ganzen Länge nach geteilten Röhre bestehen und unten in eine kurze Spitze ausgezogen sind. Für den gewöhnlichen Gebrauch genügen

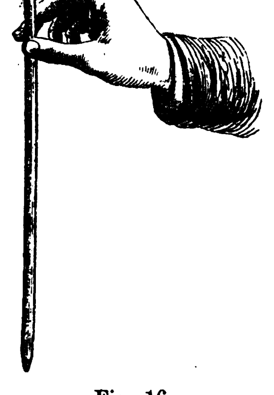
2 Meſspipetten von 10 ccm
1 „ „ 5 ccm

wer häufiger titriert, erleichtert sich die Arbeit, wenn er noch dazu

1 Meſspipette von 50 ccm
1 „ „ 25 „
1 „ „ 20 „

anschafft.

Die Handhabung der Pipetten ist folgende. Man taucht das Steigrohr ungefähr 3 cm tief unter den Flüssigkeitsspiegel und saugt die Flüssigkeit bis über die Marke, dann legt man, Fig. 16, rasch den Zeigefinger auf die obere Öffnung, indem man die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger festhält. Es ist ratsam, die Pipette nicht tiefer in die Flüssigkeit einzutauchen, damit nicht das auſsen Hängenbleibende so beträchtlich ist, daſs es nachher durch Abrinnen das Volum der abgemessenen Flüssigkeit vermehrt.


Fig. 16.

Man läſst jetzt auslaufen bis zur Marke. Läuft nun die Pipette leer, so faſst das Ausgelaufene genau die auf der Pipette verzeichnete Zahl Kubikcentimeter; sie sind so kalibriert, wie die Büretten, daſs der Benetzungsflüssigkeit und der Ausdehnung Rechnung getragen ist.

Wenn die Pipette leer gelaufen ist, so kann unten noch Flüssigkeit hängen, von jedem Bruchteil bis zu einem vollen Tropfen; die durch dieselbe entstehende Differenz zu vermeiden, hat man zwei Manieren des Auslaufenlassens: die eine heiſst „Auslaufen mit Abstrich“, bei derselben wird mit der Ausfluſsspitze an die

nasse Glaswand angestrichen, oder die Oberfläche der Flüssigkeit berührt, das durch Kapillarität im unteren Teile des Rohres Hängenbleibende wird nicht mit gemessen. Die andre Manier heifst „Auslaufen mit Abstrich und Blasen“, es wird die Glaswand berührt mit gleichzeitigem Ausblasen des durch Kapillarität Hängengebliebenen. Die einfachste Manier ist die erste mit Abstrich; weil die Quantität, die hängen bleibt, in allen Fällen dieselbe ist, so ist es eine Zeitersparnis, wenn man sich angewöhnt hat, das Ausblasen zu unterlassen. Die Pipetten sind in den meisten Fällen, wenn dies nicht besonders anders vermerkt ist, auf Abstrich kalibriert. Will man vollständig unabhängig sein von dem hängenbleibenden Rest, so mufs die Pipette zwei Marken tragen, eine im Steigrohr 3—4 cm über der Ausflufsspitze, die andre im Saugrohr; der auf der Pipette verzeichnete Inhalt entspricht genau dem von der oberen bis zur unteren Marke Ausgelaufenen, nachdem man den letzten anhängenden Tropfen abgestrichen hat. Am zweckmäfsigsten ist, die Pipette für beide Manieren zu kalibrieren, sie trägt dann drei Marken. Das Ausgelaufene von der obersten bis zur untersten, oder von der mittleren Marke bis zur Spitze, in beiden Fällen mit Abstrich, entspricht dem bezeichneten Inhalt.

Beim Einstellen auf die Marke durch Ausfliefsenlassen, darf der Zeigefinger nicht ganz gelüftet werden, da die Luft zu rasch nachströmen würde, man läfst bei etwas schwächerem Drucke nur durch Hin- und Herschieben des Fingers auf dem Glasrande Luft durch die Furchen der Haut nachdringen; zu dem Zwecke darf der Finger nicht nafs sein, damit diese Kanäle geöffnet bleiben.

Mafskolben.

Zur Herstellung der Reagenzien und um bestimmte Unterabteilungen einer gemessenen Flüssigkeit zu nehmen, bedient man sich der Mafskolben, Fig. 17, 18 und 19, die sich von den gewöhnlichen in Laboratorien gebräuchlichen Stehkolben nur darin unterscheiden, dafs sie ein bestimmtes Mafs fassen und dafs ihr Hals etwas

enger ist. Die passendste Weite des Halses eines Literkolbens ist ungefähr 13 mm, dieselbe gestattet noch, dafs sich beim Füllen Luft und Wasser ausweichen können und ist auch enge genug, um scharf ablesen zu können. Die Hälse der kleineren Kolben können entsprechend noch etwas enger sein. Die Marke der Kolben mufs möglichst tief stehen, damit fast der ganze

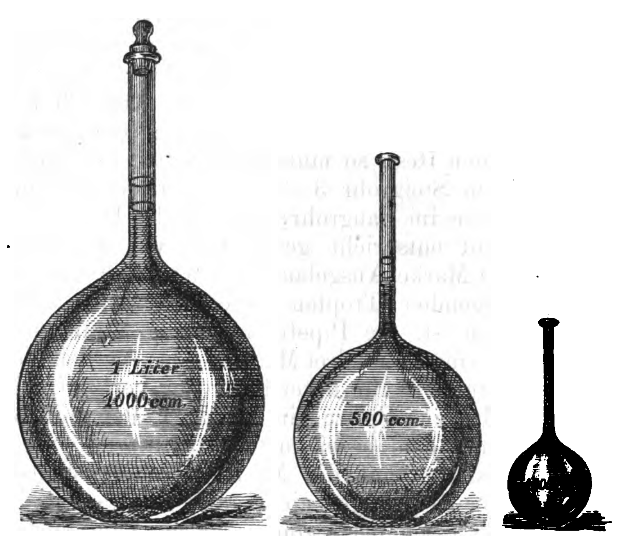


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

Inhalt des Halses als Luftraum eine innige Mischung beim Umschütteln ermöglicht.

Die Mafskolben sind vor der Glasbläserlampe geblasen, damit die Wandung die richtige Dicke hat, um bei nicht allzugrofser Zerbrechlichkeit dennoch darin kochen zu können, was sehr oft ein Umfüllen und die damit verbundenen Verluste erspart. Sie tragen zwei rund um den Hals laufende Marken; wird der bis zur oberen Marke gefüllte Kolben entleert, so hat das Aus-

geflossene das auf dem Kolben vermerkte Volum; ist der Kolben bis zur unteren Marke gefüllt, so hat die darin enthaltene Flüssigkeit das bestimmte Volum; die Volumdifferenz zwischen der oberen und unteren Marke entspricht also der Benetzungsflüssigkeit der inneren Wandung. Für den Gebrauch ist also zu beachten, daſs man bis zur unteren Marke füllt, wenn man Reagenzien oder überhaupt Lösungen bestimmter Konzentration herstellen will, und daſs man bis zur oberen Marke füllt, wenn man von einer Lösung ein bestimmtes Volum nehmen will.

Denselben Zweck erreicht man durch Anfüllen bis zur unteren Marke und nachheriges Nachspülen; ist nach dem Abmessen eine solche Verdünnung nicht erwünscht, so kann man sich der oberen Marke bedienen.

Obgleich man mit 1 Literkolben, 1 Kolben von 300 ccm, 1 von 200 ccm und 1 von 100 ccm ganz gut auskommen kann, wird die Arbeit oft erleichtert, wenn man folgende Serie sich hat anfertigen lassen:

2 Kolben von 1000 ccm Kap.
1 „ „ 900 „ „
1 von 100 zu 100 absteigend bis
2 Kolben von 300 ccm Kap.
2 „ „ 200 „ „
2 „ „ 100 „ „
1 „ „ 50 „ „

Normalinstrumente.

Im Handel kommen zweierlei Arten von Meſsinstrumenten zu volumetrischen Zwecken vor. Die eine Sorte wird schlechtweg mit ihrem Namen belegt, also „Bürette“, „Pipette“, „Maſskolben.“ Sie sind meistens auf den Glashütten in sehr oberflächlicher Weise gefertigt und meistens sehr ungenau und deshalb unzuverlässig. Es gibt Fälle, daſs zwei Instrumente aus derselben Bezugsquelle um einen ganzen Kubikzentimeter differieren; wenn dies, wie es auch vorkommt, bei einer 20 ccm Pipette der Fall ist, so macht dies schon 5 % des ganzen Inhalts aus, und ist alsdann eine genaue Bestimmung

ganz unmöglich. Bei Neuanschaffung ist deshalb anzuraten, sog. Normalinstrumente zu bestellen, also „Normalbürette“, „Normalpipette“ etc., welche immer von einem Glaskünstler angefertigt sind und deshalb Zutrauen verdienen.

Kontrolle der Instrumente.

In allen Fällen ist es zweckmäſsig, seine Instrumente auf ihre Richtigkeit unter einander zu prüfen, was leicht auf die Weise geschieht, daſs man z. B. in die leere Bürette so oftmals die genau abgemessene Pipette flieſsen läſst, als sie fassen kann, und beobachtet, ob der Stand in der Bürette dem Inhalte der Pipette entspricht. Es ist jedoch hierbei zu beobachten, daſs die Bürette vorher mit Wasser ausgespült worden ist, damit die innere Wandung naſs ist, denn, wie früher gesagt, sind diese darauf kalibriert, daſs der auslaufende Teil die von der Skale angezeigte Anzahl Kubikcentimeter beträgt. Ebenso untersuche man die Maſskolben, der 200 ccm Kolben muſs z. B. 2 mal denjenigen von 100 ccm fassen u. s. w. Auch ist nötig, die Übereinstimmung der Pipetten und Büretten mit den Kolben zu kontrolieren; der 100 ccm Kolben muſs z. B. 10 mal die 10 ccm Pipette und 5 mal die 20 ccm Pipette fassen. Reicht ferner die Bürette z. B. bis 50 ccm, so muſs sie 2mal in den 100 ccm Kolben entleert diesen gerade bis zur Marke füllen. Nur mit gut befundenen Meſsinstrumenten lassen sich zuverlässige Bestimmungen ausführen.

Bezugsquelle d. Instrumente.

Herr Florenz Müller, Glaskünstler in Berlin, Kronenstraſse 71, fertigt alle Meſsinstrumente, sowie auch die übrigen hier gezeichneten Apparate mit eigner Hand, und verdienen diese deshalb Zutrauen.

Meniskus.

Für den Gebrauch aller Meſsinstrumente sei noch bezüglich des richtigen Ablesens bemerkt, daſs alle Flüssigkeiten da, wo sie die Glaswandung berühren, keine plane Oberfläche bilden, sondern daſs sie dieselbe durch Adhäsion an der Wandung verändern, je nach der Natur der Flüssigkeit; diejenigen, welche Glas benetzen, z. B. Wasser, steigen an der Wandung höher, diejenigen,

welche Glas nicht benetzen, z. B. Quecksilber, oder auch Wasser, wenn die Glasoberfläche fettig ist, steigen tiefer, so dafs die Flüssigkeit zwischen zwei nahe gegenüber stehenden Wandungen, wie es in der Bürette der Fall ist, im vertikalen Querschnitt je nach der Weite des Rohres die Linie eines wenig gespannten Seiles bis zu einem vollkommenen Kreisabschnitt zeigt, und zwar bei benetzenden Flüssigkeiten nach unten, bei den nicht benetzenden nach oben gewölbt. Diese Begrenzungsebene nennt man Meniskus, die nach unten gewölbte den konkaven, die nach oben gewölbte den konvexen.

Bei durchsichtigen farblosen Flüssigkeiten liest man die unterste tiefste Stelle, Fig. 20, des Meniskus ab, weil die Begrenzung dort am schärfsten zu erkennen ist, bei gefärbten Flüssigkeiten, z. B. Permanganat, Jodlösung, bei welcher man meistens nicht bis an diese Stelle in die Flüssigkeit hineinsehen kann, liest man besser an der höchsten Stelle des Meniskus ab.

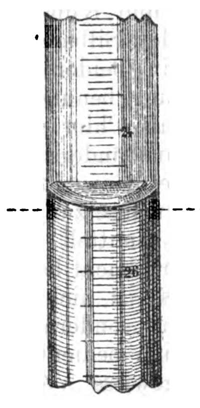


Fig. 20.

Ablesen.

Zum genauen Ablesen gehört, namentlich, wenn man den unteren Meniskus beobachtet, dafs man darauf achtet, dafs das Auge möglichst genau in derselben Horizontalen mit dem Meniskus sich befindet; dies erreicht man am ehesten, wenn man das Auge so weit entfernt, wie es die Sehweite gestattet; würde man in dieser Lage noch einen kleinen Fehler machen, so wird er verschwindend klein, weil der Winkel, den die beiden Linien, vom Teilstrich und vom Meniskus beim Zusammentreffen im Auge bilden, um so kleiner ist, je länger die Schenkel sind, und infolge dessen der Abstand der beiden Schenkel sich in demselben Mafse auch verkleinert.

Analyse.

Die volumetrische Bestimmungsmethode kann häufig auf demselben Prinzip beruhen, wie die gewichtsanalytische Bestimmung, wie z. B. bei der Bestimmung des Chlors mit Silber. Der Unterschied beider Methoden beruht dann darauf, daſs man in dem einen Falle die unlösliche Verbindung abfiltriert, auswäscht und als solche wägt; im andern Falle wird zu dem Chlor, welches bestimmt werden soll, so lange Silberlösung einer bekannten Konzentration zuflieſsen gelassen, bis kein unlösliches Silberchlorid mehr entsteht. Wenn man sich auch in dem letzteren Falle, wie aus den später angeführten Methoden zu ersehen ist, gewisser Hilfsmittel und Kunstgriffe bedient, um das Ende der Fällung des Silberchlorids schärfer zu erkennen, so wird doch in beiden dieselbe chemische Reaktion zur Bestimmung benutzt. Beide Methoden gründen sich darauf, daſs Chlor und Silber eine unlösliche und prozentisch unabänderlich zusammengesetzte Verbindung bilden. Bei der Gewichtsbestimmung kann aus der bekannten Zusammensetzung des Niederschlages, wenn dessen Gewicht ermittelt ist, der Gehalt des zu bestimmenden Körpers leicht berechnet werden; bei der volumetrischen Analyse ist nicht das Gesamtgewicht des Niederschlags bekannt, sondern nur das Gewicht des Reagens, dessen man sich bedient hat, den zu bestimmenden Körper in eine gewisse Verbindung bekannter Zusammensetzung zu bringen. Mit Zugrundelegung des stöchiometrischen Gesetzes genügt es in beiden Fällen, die Verbindung entweder ihrem Gesamtgewichte nach oder nur einen Teil zu kennen, um den zu suchenden Körper berechnen zu können. In unserm Falle der Chlorbestimmung ist das Chlor ebenso genau und leicht zu berechnen, wenn man das Gewicht des Silberchlorids kennt, als auch, wenn nur der Silbergehalt bekannt ist.

Es sind vielfach Benennungen für die volumetrischen

Analysen gebräuchlich, welche Bezug auf die Operationen oder auch auf den chemischen Vorgang haben, deren man sich bedient; so die vorhin angeführte Bestimmung des Chlors mittels Silberlösung heifst Fällungsanalyse, weil bei derselben ein Niederschlag gebildet wird, dessen vollendete Ausfällung das Ende der Wechselwirkung zwischen Chlor und Silber anzeigt. Es kommt auch der Fall vor, dafs kein Niederschlag entsteht, und obschon alles flüssig bleibt, läfst sich die Vollendung der Einwirkung des Reagens auf den zu bestimmenden Körper erkennen; solche Analysen heifsen Sättigungsanalysen, wie die Bestimmung des Kalis mit Säure. Oxydimetrische Analyse ist eine solche, bei der der Vorgang auf einer Oxydation beruht, wie bei der Bestimmung des Eisens mit Permanganat; Reduktionsanalyse eine solche, bei welcher der zu bestimmende Körper aus der Quantität Sauerstoff oder Chlor, welche er abgeben kann, gemessen wird, wie z. B. die Bestimmung des Eisens aus der Menge Jod, welche das Eisensesquichlorid aus Kaliumjodid frei machen kann. Restanalyse wird solche genannt, bei welcher das Reagens im Überschusse zugegeben werden mufs und dann rückwärts dieser Überschufs zurückgemessen wird, z. B. die Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten mittels Bariumchlorid im Überschufs und Zurückbestimmen dieses Überschusses. Tüpfelanalyse nimmt Bezug auf die wenig gebräuchliche und wenn möglich zu vermeidende Art, das Vorwalten eines Körpers in der Flüssigkeit zu erkennen durch Herausnehmen eines Probetropfens und Zusammenbringen desselben mit einem Tropfen eines passenden Reagens.

Ebenso häufig sind Benennungen gebräuchlich, welche nicht wie vorhin die Art der Operation bezeichnen, sondern mehr den Körper selbst oder die Kathegorie der Körper, der er angehört; so bezeichnet man mit Alkalimetrie die Bestimmung aller die Säuren sättigenden Körper mittels einer Säure bekannter Konzentration, vorausgesetzt, dafs die Säure infolge ihrer Acidität wirkt, wie z. B. die Bestimmung des Ammoniaks mittels Nor-

malsalzsäure; Acidimetrie wäre das Umgekehrte, nämlich die Bestimmung einer Säure mittels bekannter Alkalilösung. Sulfhydrometrie ist die Messung des Schwefelwasserstoffs oder der wie jenes wirkenden Sulfide. Jodometrie ist die Messung des freien Jods. Chlorometrie ist die Messung des freien Chlors und der Hypochlorite. Diese Unterscheidungen sind wenig wissenschaftlich und ohne Wert, und sind nur angeführt, weil sie noch vielfach im Gebrauch sind.

Vermeidung des Auswaschens eines Niederschlages.

Bei volumetrischen Analysen kommt es häufig vor, daſs eine Bestimmung im Filtrate gemacht werden muſs. Beispielsweise wird bei der Bestimmung des freien Alkalis neben Alkalikarbonat zuerst die Alkalinität beider zusammen mit einer Normalsäure gemessen, alsdann zu einer zweiten Portion Baryumchlorid im Überschuſs gesetzt; es findet dabei zwischen Baryumchlorid und Alkalikarbonat Umsetzung statt zu Baryumkarbonat, welches ausfällt, und Alkalichlorid, welches nicht mehr alkalisch reagiert, ferner zwischen Baryumchlorid und freiem Alkali, daſs Alkalichlorid und eine dem freien Alkali äquivalente Menge Baryumhydroxyd entsteht. Das Resultat ist, daſs aus der Flüssigkeit eine dem Alkalikarbonat entsprechende Alkalinität verschwunden ist. Die erste Messung mit Säure gibt den Gesamtalkaligehalt, die zweite Messung die dem freien Alkali entsprechende Alkalinität und durch deren Subtraktion vom Ganzen den Gehalt an Alkalikarbonat. Das ausgefallene Baryumkarbonat muſs durch Filtration getrennt werden, damit nicht auch von diesem Säure neutralisiert werde, welche nur zur Messung des gelösten freien Alkalis dienen soll. Es sei für diesen und alle Fälle, in welchen Filtrate zur Untersuchung kommen, auf einen Kunstgriff aufmerksam gemacht, der das Auswaschen des Niederschlages umgeht. Man nimmt die Fällung in einem Maſskolben von 300 ccm vor und filtriert nach dem Auffüllen bis zur Marke und dem Umschütteln durch ein trockenes Filter 100 ccm zur Bestimmung ab, man kann zur Kontrole nochmals 100 ccm abfiltrieren

und die Bestimmung wiederholen, und das dritte Hundert, welches jetzt alle Niederschläge enthält, wegwerfen. Die gefundenen Werte müssen natürlich aufs Ganze durch Multiplikation mit 3 berechnet werden. Der kleine Fehler, welcher dadurch entsteht, dafs das Volum des Niederschlages als Alkalilösung mitgemessen wurde, ist so gering, dafs er vernachlässigt werden kann. Sollte dennoch eine Korrektion erwünscht sein, so kann aus dem spezifischen Gewichte des Niederschlages und dem durch die Analyse erfahrenen absoluten Gewichte das Volum berechnet und in Abzug gebracht werden; jedenfalls vermeidet man den Fehler, wenn man mit so verdünnten Lösungen operiert, als es die Methode zuläfst.

Indikatoren.

Die volumetrische Analyse basiert ebenso wie die meisten gewichts-analytischen Methoden auf dem Gesetz der Stöchiometrie. Bei der Gewichtsanalyse ist nicht erforderlich, dafs nur so viel Reagens zugesetzt werde, als mit dem zu bestimmenden Körper in Wechselwirkung treten kann, da der Überschufs in Lösung bleibt und durch Filtration getrennt werden kann. Da aber bei der volumetrischen Analyse aus der Quantität Reagens, welche mit dem zu bestimmenden Körper in Wechselwirkung trat, auf dessen Quantität geschlossen wird, ist diese Art der Analyse nur denkbar, wenn es möglich gemacht werden kann, das Ende der Wechselwirkung erkennbar zu machen.

Die einfachste Art, dies zu ermöglichen, tritt bei denjenigen Bestimmungen ein, bei welchen das Reagens selbst durch das Bestimmungsobjekt sichtbare Veränderungen erfährt, aus denen man schliefsen kann, wann die Wirkung erschöpft ist, z. B. bei der Bestimmung des Eisens in Form des Monoxydes oder Dichlorides mit Kaliumpermanganat. Tritt zu Eisen in dieser Form Kaliumpermanganat, so spaltet sich von letzterem so viel Sauerstoff ab, dafs es zu Manganmonoxyd und das

Eisen zu Sesquioxyd wird. So lange dieser Austausch stattfindet, wird auch die dem Permanganat charakteristische rote Farbe verschwinden, und wenn sie nicht mehr verschwindet, ist dadurch erkennbar, daſs die Überführung des Eisenmonoxydes in Sesquioxyd vollendet ist; und da ferner diese chemische Wirkung nach bekannten Gewichtsverhältnissen sich vollzieht, so ist aus der bekannten Quantität Permanganat auf die bis dahin unbekannte Menge Eisen zu schlieſsen. Das Reagens hat also selbst das Ende der Wechselwirkung indiziert, es war also selbst Indikator.

In andern Fällen ist der zu bestimmende Körper Indikator; z. B. habe man Blei als Oxyd zu bestimmen, gleichgültig, ob es bei der Analyse in dieser Form erhalten worden ist, oder in dieser Form als ursprüngliches Untersuchungsobjekt vorliegt. Löst man dieses in überschüssiger, aber dem Volum nach genau bestimmter Salpetersäure bekannter Konzentration, so resultiert eine Lösung von Bleinitrat nebst freier Salpetersäure. Läſst man zu diesem Gemisch Ammoniak bekannter Konzentration flieſsen, so wird zunächst das zuflieſsende Ammoniak die freie Salpetersäure binden und die Flüssigkeit klar bleiben. Ist alle Salpetersäure gebunden, so fängt das nun folgende Ammoniak an, Bleihydroxyd aus dem Bleinitrat als weiſsen Körper auszufällen, diese beginnende Trübung, von Bleihydroxyd herrührend, zeigt an, daſs keine freie Salpetersäure mehr vorhanden ist; das zu bestimmende Blei hat also selbst als Indikator gedient. Man weiſs nun, wieviel Salpetersäure man im ganzen angewendet hat, weil das Volum der Säure bekannter Konzentration gemessen wurde, der anfänglich nötige Überschuſs wurde mit Ammoniak bekannter Konzentration zurückgemessen, dieser Überschuſs vom Ganzen abgezogen, gibt den Rest, der allein mit Blei in Wirkung trat, und dieser ist somit das Maſs des Bleies, aus welchem letzteres berechnet werden kann, weil sich diese Wirkungen nach bekannten Gewichtsverhältnissen vollziehen.

In der Mehrzahl der Fälle unterscheidet sich weder das Reagens noch der zu bestimmende Körper vor und nach der Reaktion dem Auge, alsdann sind andre Indikatoren nötig, z. B. bei der Bestimmung der Alkalien mittels einer Säure und umgekehrt; in solchen Fällen ist man genötigt, einen dritten Körper zuzusetzen, aus dessen Verhalten auf die Natur der Flüssigkeit geschlossen werden kann. Gibt z. B. der zu untersuchende Körper von ausgesprochen alkalischer Reaktion mit der Säure, deren man sich zum Messen bedient, eine neutralreagierende Verbindung, so wird Lakmus, Kochenille oder Phenolphtaleïn, welche man als dritten Körper zugesetzt hat, in der Flüssigkeit, in welcher man ohne diese nichts bemerken würde, anzeigen, welcher der Stoffe frei vorwaltet, entweder das zu bestimmende Alkali oder die zugesetzte Säure. So lange das zu messende Alkali noch nicht vollständig durch die Säure in ein neutrales Salz verwandelt ist, es also noch unverbunden vorwaltet, bleibt das Lakmus blau oder die Kochenille violett, oder das Phenolphtaleïn rot; sobald alles Alkali in neutrales Salz übergegangen, färbt die nächste Spur Säure, welche unverbunden bleibt, das Lakmus rot oder die Kochenille gelbrot, oder macht das Phenolphtaleïn farblos. Solche Körper, welche die Vollendung der beabsichtigten Wirkung indizieren, heissen daher mit Recht Indikatoren. Ein ferneres Beispiel dieser Art zeigt die Bestimmung eines Chlorides mittels Silber nach der VOLHARDschen Methode. Die zu bestimmende Chloridlösung wird mit bekannter Silbernitratlösung übertitriert, d. h. mehr zugesetzt, als zur Vollendung der Reaktion zwischen Silber und Chlor erforderlich ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen einer chlorfreien Ferrisalzlösung wird mit einer der Silberlösung gleichwertigen Ammoniumsulfocyanidlösung das Silber zurückgemessen in der Art, daſs so lange Ammoniumsulfocyanid zugegeben wird, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr weiſs von dem zuerst fallenden Silbersulfocyanid, sondern rot von dem erst nach die-

sem entstehenden Eisensulfocyanid ist. Das Ferrisalz war das Mittel, die Vollendung der Reaktion zwischen Silber und Ammoniumsulfocyanid zu erkennen, es war also der Indikator.

Diese Beispiele sollen die möglichen Kunstgriffe, deren man sich zur Erkennung des Vorwaltens eines bestimmten Körpers bedient, nicht erschöpfen, sie sollen nur zeigen, wie verschiedenartiger Mittel man sich bedienen muſs, um über die Art einer Flüssigkeit Aufschluſs zu erlangen, und daſs bei Auffindung einer neuen Bestimmungsmethode, falls sich sonst die Wechselwirkungen genau nach konstanten und daher berechenbaren Verhältnissen vollziehen, zunächst die Brauchbarkeit der Methode wesentlich von der Schärfe abhängig ist, mit welcher man den Endpunkt der Reaktion, sei es direkt oder durch ein geeignetes Hilfsmittel, erkennen kann.

Überschuſs des Reagens.

Diejenige Menge Reagens, welche erforderlich ist, die sichtbare Reaktion hervorzurufen, gehört eigentlich nicht mehr der zu bestimmenden Substanz an, sie ist über das Maſs der gesuchten Wirkung verbraucht worden und kommt deshalb auf dessen Kosten zuviel in Rechnung. Bei vielen Reaktionen, wie z. B. bei der Wirkung der Alkalien auf Phenolphtaleïn, bei welcher der millionste Teil einer Lösung an festem Kalihydrat die rote Färbung sehr deutlich hervorruft, genügt eine so äuſserst kleine Quantität, daſs deren Einfluſs auf das Ergebnis der Berechnung vernachlässigt werden kann. In andern Fällen, bei welchen die Reaktion nicht so scharf ist, oder wenn sie so scharf ist, man alle nur denkbaren Fehler ausschlieſsen will, wird das Hilfsmittel, ein gleich groſses Volum Wasser ebenso zu behandeln, wie die zu untersuchende Flüssigkeit, Aufschluſs über die Quantität Reagens zur Hervorrufung der Reaktion geben; oder man titriert mit dem Reagens bis an die möglichst genau erkennbare Grenze, gibt alsdann einen genau gemessenen Überschuſs hinzu und titriert mit einer genau bekannten Lösung des Körpers, den man

bestimmen will, oder mit einem gleich wirkenden wieder zurück. Dadurch überschreitet man 2 mal die Grenze, nimmt man hiervon das Mittel, so kommt man der Wahrheit sehr nahe. Man habe z. B. Ammoniak mit Lakmus blau gefärbt, mit Normalsalzsäure bis zum Eintreten der roten Farbe versetzt und 23,8 ccm der Säure verbraucht, den Stand der Bürette notiert und dann bis zu genau 25 ccm noch weiter zufliefsen lassen, darauf mit Normalkali, welches mit der Normalsalzsäure in gleichen Volumen vollkommen gleich stark ist, die freie Salzsäure zurückgemessen und dabei genau 1,4 ccm verbraucht, so werden 25—1,4 = 23,6 ccm als von dem zu untersuchenden Ammoniak neutralisierte Salzsäure übrig bleiben, obschon beim direkten Messen sich 23,8 ccm ergaben; das Mittel ist 23,7, welches jedenfalls der Wahrheit sehr nahe kommt. In jedem Falle hat 0,1 ccm zur Hervorbringung der Reaktion gedient.

Reagenzien.

Wie schon bei der Definition bemerkt wurde, bedient man sich zur Messung unbekannter Mengen eines Untersuchungsobjektes Reagenzien von bekannter Konzentration. Ihr Gehalt wird, wenn immer möglich, so gewählt, dafs gleiche Volumina der verschiedensten Reagenzien äquivalente Wirkung üben, und es werden dabei alle Reagenzien auf die monovalenten Elemente als Ausgangspunkt bezogen. Werden in gleichen Volumina die den Äquivalentzahlen entsprechenden Gewichtsmengen Reagenzien gelöst, so werden auch gleiche Volumina dieser Lösungen äquivalente Wirkung üben.

Als Einheit dieses Volums nehmen wir das Liter oder 1000 ccm, als Einheit des Gewichtes nehmen wir das als Äquivalentzahl, H = 1, angenommene relative Gewicht als absolutes, und zwar ausgedrückt in Grammen. Es sei hier auf den Unterschied zwischen Äquivalent, Atom und Molekül aufmerksam gemacht, weil diese

Begriffe früher nicht so scharf geschieden wurden. Atom nennt man die kleinste Menge eines Elementes, welche in Verbindungen vorkommen kann; Molekel oder Molekül nennt man die kleinste Menge, welche als Verbindung frei bestehen kann; Äquivalent nennt man diejenige Menge, welche gleiche chemische Wirkung übt.

Alle frei bestehenden Körper müssen (die wenigen Ausnahmen unberücksichtigt) mindestens aus 2 Atomen bestehen, und 1 Atom allein kann frei nicht vorkommen; z. B. HCl besteht aus 2 Atomen = 1H + 1Cl. 1H kann allein nicht vorkommen, im elementaren Zustande ist die kleinste Menge H, welche nach dem Gesetze der Dampfdichten frei vorkommen kann, 2H. 1H ist also das Atom, welches nur verbunden mit andern Atomen oder mit 1 Atom desselben Elementes bestehen kann. HCl ist eine Molekel, welche allein vorkommen kann. Die Zahlen, welche wir unsern Atomen beifügen, sollen nur das gegenseitige Gewicht des Atoms ausdrücken, so also, daſs wenn H gleich 1 ist und Cl gleich 35,5 ist, das heiſsen soll: das Atom Cl ist 35,5 mal so schwer als das Atom H. Da diese Zahlen nur mit Zugrundelegung der chemischen Wirkung der einzelnen Elemente zu einer Zeit festgestellt wurden, als man noch keine Vorstellung von der absoluten Gröſse oder dem absoluten Gewichte des Atoms hatte, darf ihm auch nur ein relativer Wert beigelegt werden; aus diesem Grunde wird an dem Werte nichts geändert, wenn man die sämtlichen Atomzahlen mit einer beliebigen Zahl multipliziert oder dividiert. Die jetzigen Zahlen haben sich nur aus den Verhältniszahlen abgeleitet dadurch, daſs man das leichteste Atom, nämlich den Wasserstoff, als 1 angenommen hat. Hieraus geht hervor, daſs bei den einwertigen Elementen, also Ag, H, Br, Cl, J, K, Na etc., das Atomgewicht mit dem Äquivalentgewichte identisch ist, wenn man für letzteres dieselbe Einheit, nämlich den Wasserstoff, annimmt. Anders ist es bei den zweiwertigen oder bivalenten Elementen; z. B. 1 At. Ba ist äquivalent,

d. h. die Gröſse seiner chemischen Wirkung ist äquivalent 2 At. Cl. Verbinden sich also 1 At. Ba mit 2 At. Cl zu $BaCl_2$, so sind alle Affinitäten gebunden und es resultiert deshalb eine gesättigte Verbindung. Dieselbe Betrachtung findet statt bei drei-, vier-, fünf- etc. wertigen Elementen.

Zu den volumetrischen Lösungen nehmen wir, soweit dies möglich ist, in gleichen Volumen gleiche Valenz, und dies wird leicht erreicht, wenn wir wiederum, den H als Einheit angenommen, von den monovalenten Elementen die Atomzahl als Gramme lösen. Also die NaCl-Lösung soll vermöge ihres Chlorgehaltes wirken; wir nehmen also die 1 At. H äquivalente Menge Cl an Na gebunden zu 1 Liter Lösung. Von einem bivalenten Elemente nehmen wir natürlich die Hälfte des Atoms des wirkenden Elementes, oder bei Verbindungen die Hälfte des wirkenden Moleküls. Wir werden also nur eine der NaCl-Lösung in gleichen Volumen gleichwertige Lösung von Schwefelsäure erhalten, wenn wir die Hälfte von 1 Mol. $= \frac{SO_4H_2 = 98}{2} = 49$ g in 1 Liter lösen u. s. w.

Monovalente Körper.

Diese Lösungen, die in 1000 ccm ein Äquivalent in Grammen ausgedrückt enthalten, nennen wir normale oder monovalente. Es kommt sehr oft vor, daſs wegen der auſserordentlichen Schärfe der Reaktion oder wegen der geringen Menge Untersuchungsobjekt eine gröſsere Verdünnung erwünscht ist; zu diesem Zwecke werden für 1000 ccm Lösung nur $^1/_{10}$ der zur Normallösung nötigen Menge Reagens abgewogen, oder hält man sich Lösungen beider Konzentrationen vorrätig, so nimmt man 100 ccm normale Lösung, läſst sie in den Literkolben flieſsen und verdünnt bis zur Marke. Solche Lösungen nennen wir $^1/_{10}$ normal. Verdünnt man nochmals in demselben Sinne, so erhält man die $^1/_{100}$ Normallösung.

Wir nehmen z. B., um Normalnatriumchloridlösung

anzufertigen, $23 + 35{,}5 = 58{,}5$ g NaCl, werfen dasselbe in einen Literkolben und geben Wasser zu und schütteln um, bis sich alles gelöst hat, dann füllen wir bei der Normaltemperatur 17,5° C. bis zur Marke, schütteln wieder um; hat Kontraktion stattgefunden, so ergänzen wir bis zur Marke und schütteln nochmals um und füllen die fertige Lösung in die trockene Standflasche, die wenig mehr als 1 Liter fassen mufs.

Bivalente Körper.

Besteht das Reagens, wie vorstehend schon gesagt, in einem bivalenten Körper, so dürfen wir nicht sein Atomgewicht, wenn es ein Element ist, oder sein Molekulargewicht, wenn es eine Verbindung ist, in 1 Liter lösen, sondern nur die Hälfte davon, d. h. sein Äquivalentgewicht. So z. B. ist die Oxalsäure $C_2O_4H_2 + 2OH_2 = 126$ eine zweibasische oder bivalente Säure, denn sie bindet 2 At. Kalium, um Kaliumoxalat $C_2O_4K_2 + OH_2$ zu bilden. Damit die Oxalsäure ein gleiches Volum Normalkalilösung, die also 1 At. H äquivalente Menge Kalium = 39 g im Liter enthält, neutralisiere, darf nur die Hälfte ihres Molekulargewichtes in Grammen ausgedrückt, d. i. 63 g im Liter gelöst sein.

Trivalente Körper.

In demselben Sinne werden die Lösungen der trivalenten Reagenzien angefertigt, z. B. Normalphosphatlösung. Die Phosphorsäure PO_4H_3 ist eine dreibasische Säure, denn ihre Silberverbindung enthält dreimal die 1 At. H äquivalente Menge Silber, die Calciumverbindung, in der 2 Mol. Phosphorsäure vereinigt sind, enthält sechsmal die 1 At. H äquivalente Menge Calcium $P_2O_8Ca_3$. Wir werden demnach zur Anfertigung von normaler oder in unserm Sinne monovalenter Lösung nur $^1/_3$ des Molekulargewichtes des Natriumphosphates, $PO_4Na_2H + 12OH_2 = 358$ im Liter lösen dürfen, d. i. $\frac{358}{3} = 119.3$ g.

Es wird nicht Rücksicht genommen auf die Valenz des Grundkörpers, sondern auf die Valenz, mit welcher die Verbindung bei der volumetrischen Analyse in Re-

aktion tritt, z. B. Sn = 116 ist quadrivalent; wir nehmen aber dennoch nicht den vierten Teil, sondern die Hälfte von 1 At. Zinn, weil die Verbindung Stannochlorid Sn_2Cl_4 die Fähigkeit hat, auf jedes Atom Sn 2 At. Cl, äquivalent 2 At. H, aufzunehmen, um in Stannichlorid $SnCl_4$ überzugehen; z. B. $2Fe_2Cl_6 + Sn_2Cl_4 = 4FeCl_2 + 2SnCl_4$.

Das Kaliumpermanganat, auch Chamäleon genannt, $MnO_4K = 158$, wirkt so, dafs 2 Mol. desselben 5 At. O = 10H abgeben, um Manganmonoxyd und Kali zu bilden, $2(MnO_4K) = 2MnO + OK_2 + 5O$. Damit seine Lösung normal ist, mufs sie eine dem Wasserstoffe äquivalente Menge Sauerstoff abgeben; sie thut dies, wenn sie im Liter $^1/_{10}$ des Gewichtes von 2 Mol. oder $^1/_5$ von 1 Mol. enthält, d. i. $\frac{158}{5} = 31{,}6$ g.

Verschiedene Wirkung desselben Körpers.

Einige Reagenzien werden auf verschiedene Weise gebraucht, wobei sie auch verschieden wirken und deshalb nicht für beide Fälle gleichwertig sind. So kann man z. B. mit Permanganatlösung sowohl Kobalt als Eisen bestimmen, $6CoO + 2(MnO_4K) = 3Co_2O_3 + 2MnO_2 + OK_2$, und $10FeO + 2(MnO_4K) = 5Fe_2O_3 + 2(MnO) + OK_2$. 2 Mol. Permanganat wirken auf 6 Mol. Kobaltsulfat; dieselbe Menge Permanganat wirkt aber auf 10 Mol. Eisensulfat. Hätte man die Kaliumpermanganatlösung gleichwertig mit Eisen gestellt, d. h. so, dafs sie ein gleiches Volum Normaleisenlösung höher oxydieren könnte, so würde sie einer Kobaltlösung gegenüber, die genau eine dem Eisen chemisch äquivalente Stärke besitzt, nicht gleichwertig, sondern nur $^6/_{10}$ so stark sein als gegen Eisen. Es ist in solchen Fällen ratsam, den Titer auf diejenige Substanz zu stellen, die am häufigsten damit gemessen wird, d. i. in diesem Falle das Eisen, und dann die Wirkung den andern gegenüber zu berechnen; nicht ratsam ist, sich mehrere Lösungen verschiedener Konzentrationen vorrätig zu halten.

Ein zweites Beispiel der Verschiedenartigkeit der Wirkung sei folgendes: Kaliumchromat wirkt anders, wenn es als Fällungsmittel, als wenn es als Oxydationsmittel gebraucht wird, denn $(NO_3)_2Ba + CrO_4K_2 = 2NO_3K + CrO_4Ba$. 1 Mol. Kaliumchromat hat 1 At. Baryum = 2 At. H gefällt, oder 2 Mol. haben 4 Valenzen gefällt.

$$6FeO + 2CrO_4K_2 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2OK_2.$$

2 Mol. Kaliumchromat haben 6 Mol. FeO Eisenmonoxyd = 6 At. H zu 2 Mol. Fe_2O_3, Eisensesquioxyd höher oxydiert. Die 6 At. FeO sind zwar chemisch nicht 6 At. H äquivalent, aber bei dieser volumetrischen Methode wirken sie in derselben Valenz, denn 2FeO nehmen 1 At. O auf, um Fe_2O_3 zu bilden. Da O = 2H, nimmt 1FeO soviel Sauerstoff auf, als 1 At. H äquivalent ist. Die Chromatlösung, die in bezug auf den abtretbaren Sauerstoff monovalent oder normal steht, ist in bezug auf die Acidität der darin enthaltenen Chromsäure $^2/_3$ valent oder $^2/_3$ normal.

Es ist dies leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dafs 1 Mol. Chromat als Fällungsmittel gebraucht 2 Valenzen fällt, weil die Säure 2basisch ist; beim Oxydieren gibt sie 3 Valenzen ab. Dieselbe Menge einer Lösung, welche als Fällungsmittel 1 Valenz abgäbe, würde $1^1/_2$ Valenzen als Oxydationsmittel abgeben, folglich zur Oxydation um die Hälfte zu stark sein. Umgekehrt würde dieselbe Menge Chromat, welche als Oxydationsmittel 1 Valenz abgäbe, und sie thut dies, wenn sie $^1/_3$ Mol. im Liter enthält, nur $^2/_3$ Valenz zu fällen imstande sein, wenn man sich ihrer als Fällungsmittel bedient, weil im letzteren Falle je $^1/_2$ Mol. erforderlich wäre; sie würde also alsdann $^1/_3$ Valenz zu wenig haben.

Nun kann es aber vorkommen, dafs bei ein und derselben Analyse ein solches Reagens zweimal in verschiedenem Sinne gebraucht wird, mithin mufs dies bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Veränderliche Lösungen. Von solchen Reagenzien, deren Lösungen veränderlich sind, z. B. Stannochlorid und Permanganat, mufs man

von Zeit zu Zeit den Titer bestimmen. Nimmt man dazu dieselbe Substanz in chemisch reinem Zustande, welche man auch später bestimmen will, so hat man den Vorteil, daſs alle Fehler der Methode sich kompensieren; man wird daher, wenn man Eisen bestimmen will, den Titer des Permanganats mit reiner Eisenlösung und nicht mit Oxalsäure suchen; und umgekehrt, will man Oxalsäure bestimmen, so wird man den Titer mit reiner Oxalsäure suchen. In solchen Fällen kann man das Reagens nicht mehr normal, sondern empirisch nennen, und man wird sich nicht die Mühe nehmen, z. B. Stannochloridlösung normal zu stellen, weil sie am folgenden Tage doch nicht mehr normal sein würde.

Aufbewahrung der Reagenzien. Beim Aufbewahren der Normallösungen ist häufig Wasser aus der Flüssigkeit verdunstet, das sich im oberen Teile der Flasche als Tropfen wieder verdichtet hat; man gewöhne sich an, bei jedem Gebrauche durch Umschwenken dieses Wasser wieder mit der Lösung zu vereinigen, damit der Titer nicht verändert werde.

Sehr viele Lösungen erleiden durch die Einwirkung des Lichtes eine Veränderung, z. B. Oxalsäurelösung, FEHLINGsche Lösung; es empfiehlt sich daher, sämtliche Lösungen in einem dunkeln Schranke aufzubewahren.

Berechnung.

In den meisten chemischen Fabriken, in welchen täglich dieselben Analysen zwanzig-, dreiſsig-, sogar oft hundertmal von gewöhnlichen Arbeitern, rein mechanisch, ohne Verständnis des chemischen Vorganges gemacht werden, ist eine Einrichtung üblich, die jede Berechnung überflüssig macht. Es wird nämlich von der zu untersuchenden Substanz soviel abgewogen, daſs jeder verbrauchte Kubikcentimeter = 1 Proz. reiner Substanz entspricht. Z. B. $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2OH_2 + 2Cl$, das Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd 87 des Braunsteins, ist volumetrisch bivalent, d. i. es gibt eine

Chlormenge ab, die gleich ist 2H; also die Hälfte des Molekulargewichtes $\frac{87}{2} = 43,5$ gibt soviel Chlor ab, dafs zur Bindung des dadurch freigemachten Jods 1000 ccm Normalnatriumthiosulfat erforderlich sind.

1000 ccm	Normalnatriumthiosulfat	= 43,5	gr MnO_2
100 ccm	»	= 4,35	» »
10 ccm	»	= 0,435	» »

Hatte man nun 4,35 g Braunstein abgewogen zur Analyse, so würden, wenn er aus chemisch reinem Mangandioxyd bestände, genau 100 ccm Thiosulfat zur Bindung des Jods verwendet werden, ist er nicht rein, so werden natürlich entsprechend weniger verbraucht, d. h. 1 ccm Thiosulfat = 1 Proz. MnO_2. Gewöhnlich ist aber diese Menge zu grofs zu einer Analyse; man wägt daher den zehnten Teil ab, nämlich 0,435 g Braunstein, und titriert mit $^1/_{10}$ Normallösung, wo alsdann ebenfalls 1 ccm = 1 Proz. ist.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen ist diese Methode weniger gebräuchlich, denn erstens darf man voraussetzen, dafs die Berechnungen, die ja an und für sich sehr einfach sind, einem wissenschaftlich sich beschäftigenden Praktikanten keine Schwierigkeit, nicht einmal Unbequemlichkeit machen; ferner hat das Abwägen eines ganz bestimmten Gewichtes einer Substanz, je nach deren Natur, besondere Schwierigkeiten; immer aber ist es viel leichter und genauer, Substanz mit Gewichten, als Gewicht mit Substanz zu tarieren. Wenn die Reagenzien nach Vorschrift angefertigt sind, so entspricht immer 1 Liter derselben soviel Substanz, als 1 At. H gleichwirkend ist, oder 1 ccm derselben Menge nach Verschiebung des Kommas um drei Stellen zur Linken. Multipliziert man diese Zahl mit der Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter Reagens, so hat man das Gewicht des gesuchten Körpers; dieses Gewicht auf die angewendete Menge Substanz als 100 verrechnet, gibt die Prozente.

Um das volumetrische Äquivalent, H = 1, zu be-

rechnen, ist es immer nötig, die Zersetzungsgleichung zu kennen. Z. B. $10FeO + 2MnO_4K = 5Fe_2O_3 + 2MnO + OK_2$. Das Permanganat MnO_4K wirkt, als ob 2 Mol. beständen, aus $2MnO + OK_2 + 5O$. Diese 5O sind $= 10H$. Eine Lösung des Permanganats wird also $^1/_5 MnO_4K$ enthalten, um im Liter eine Menge abtretbaren Sauerstoff, der 1 At. H äquivalent ist, zu enthalten; 1 Liter derselben ist gleich 1FeO. Gegen Kobalt ist die Wirkung anders, $6CoO + 2MnO_4K = 3Co_2O_3 + 2MnO_2 + OK_2$; die Lösung, die auf Eisen normal steht, gibt Kobalt gegenüber nicht eine Menge Sauerstoff ab, die 1H, sondern die $^6/_{10}$ H äquivalent ist; es wird also ein Liter entsprechen $^6/_{10}$ CoO.

Der einfachste Fall einer Berechnung tritt dann ein, wenn ein Körper, der monovalent wirkt, mit einer monovalenten Lösung gerade auf gemessen worden ist; z. B. habe man Silber mit Natriumchlorid gefällt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das verbrauchte Chlor ist das Maſs des Silbers. Man wird nun nicht das verbrauchte Volum Chloridlösung in das darin enthaltene Gewicht Chlorid umrechnen, dann die dem Chlorid entsprechende Menge Silber berechnen und das gefundene Silber auf das in Arbeit genommene Gewicht Substanz, oder wenn Lösung zur Untersuchung vorlag, auf das in Untersuchung genommene Volum verteilen. Es ist nicht nötig, das Gewicht Natriumchlorid auszurechnen, welches in dem Volum verbrauchter Lösung vorhanden war; wir betrachten das Chlorid vielmehr nur als ein Mittel oder ein Maſs, dessen Gröſse der Wirkung, nicht dessen Gewicht, bei der Rechnung in Betracht kommt. Wir sagen deshalb nur, 1 Liter der nach Vorschrift angefertigten Normal-Natriumchloridlösung zeigt 108 g Silber an, oder 1 ccm zeigt 0,108 g an, oder 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumchloridlösung zeigt 0,0108 g an; man hat demnach nur nötig, diese letzte Zahl mit der verbrauchten Anzahl ccm Normal-Natriumchloridlösung zu multiplizieren, um das Gewicht des vorgelegenen Silbers zu erfahren. War das Untersuchungsobjekt gewogen, so nimmt

man das Gewicht als 100 an und berechnet darnach die Prozente des gefundenen Silbers. Als Beispiel: man habe zu einer abgewogenen Legierung von Silber und Kupfer von 0,3285 g verbraucht 24,3 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumchloridlösung, so enthält dieselbe $24,3 \times 0,0108 = 0,26244$ g Silber und $0,3285 : 0,26244 = 100 : x$. Es ist $x = 79,88$ Proz., oder wenn man eine Silberlösung auf ihren Gehalt untersuchen wolle, habe man 10 ccm derselben vorgeschlagen und 16,7 ccm $^1/_{10}$ Normalnatriumchloridlösung verbraucht, so werden darin $16,7 \times 0,0108 = 0,18036$ g enthalten sein, folglich in 100 ccm 1,804 g oder die Lösung ist 1,804prozentig.

Will man die gefundene Menge auf Gewicht berechnen, wie es z. B. beim Untersuchen aller Flüssigkeiten, die auf Gewicht verkauft werden, verlangt wird, so mufs man das spez. Gewicht bestimmen. Diese Bestimmung kann man nach der gewöhnlichen Methode mit dem Piknometer oder dem Aräometer machen, oder man läfst 10 ccm in ein kleines tariertes Glas fliefsen und wägt dieselben aus. Hat man durch Verdunstung Verlust zu fürchten, wie bei Ammoniakflüssigkeit, oder greifen die Dämpfe die Wage an, wie Salzsäure, so kann man zuerst eine Lösung in das Becherglas giefsen, die den Körper bindet. Zum Beispiel wolle man Ammoniakflüssigkeit bestimmen, so bringe man ein verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Glas auf der Wage ins Gleichgewicht und lasse 10 ccm von 17,5° C Ammoniak hineinfliefsen und wäge. Angenommen, die 10 ccm Ammoniak seien 9,764 g schwer, und fernere 10 ccm hätten zur Sättigung 32,35 ccm Normalschwefelsäure verlangt, so entspricht die verbrauchte Normalsäure $32,35 \times 0,017 = 0,54995$ g. Diese sind in 9,764 g Lösung enthalten, folglich $9,764 : 0,54995 = 100 : x$ enthalten 100 Gewichtsteile 5,6 g NH_3, oder die Lösung ist 5,6 gewichtsprozentig.

Bei denjenigen Methoden, bei welchen man einen Überschufs des Reagens anwenden mufste, wird der Überschufs nach dem Zurückmessen direkt von der ganzen

Menge abgezogen, und nur der bleibende Rest in die Gleichung gesetzt; hat man, wie es oft vorkommt, bei einer überstürzten Analyse, d. h. einer solchen, bei welcher man unvorsichtiger Weise zuviel Reagens zugesetzt hatte, ehe der Punkt der Sättigung erkannt war, noch nachträglich reine Substanz zugesetzt, um noch einmal messen zu können, so mufs natürlich die leicht berechenbare Menge Reagens, die diesem nachträglichen Zusatze entspricht, in Abzug gebracht werden; z. B. habe man Jod mit Normal-Natriumthiosulfat messen wollen und den Sättigungspunkt überschritten, man ruft dann durch Zusatz von 1 ccm Normaljodlösung die blaue Farbe nochmals hervor und setzt, weil die Lösungen volumetrisch äquivalent stehen, also direkte Subtraktion möglich ist, für 1 ccm Normaljodlösung 1 ccm des verbrauchten Thiosulfates weniger in die Gleichung.

Bei Restanalysen, z. B. bei der Bestimmung der Schwefelsäure mit Normalbaryumchlorid und Bestimmen des Überschusses des Baryumchlorides durch Fällen mit Ammoniumkarbonat und Lösen des Baryumkarbonates in Normalsäure und Bestimmen des Überschusses der Säure mit Normalkali, scheint die Berechnung schwierig, und wäre es auch, wenn man bei dieser zweifachen Restanalyse bei jedesmaligem Übergang auf ein andres Reagens die Gewichte berechnen wollte; weil aber alle Lösungen äquivalent stehen, so kann man allemal die gefundenen Überschüsse direkt am Volum abziehen. Man wird also zuerst die Kubikcentimeter Normalalkali von der überschüssigen Menge Normalsäure subtrahieren, den Rest dann direkt vom überschüssigen Normalbaryumchlorid und den nun bleibenden Rest auf Schwefelsäure berechnen. Wird, wie es bei einigen Restanalysen der Fall ist, die Menge der Substanz bestimmt durch Zurückmessen des nicht verbrauchten Anteils zugesetzten Reagens, und wirkt das Reagens bei letzterer Bestimmung in anderm Sinne als bei ersterer, so ist eine Umrechnung nötig. Z. B. habe man Blei mit Normalkaliumchromatlösung im Überschufs gefällt und den Über-

schufs der letzteren mit Normalferrolösung zurückgemessen, so darf man nicht die Kubikcentimeter Ferrolösung direkt von der Chromatlösung in Abzug bringen, wenn dieselbe in bezug auf die Acidität der Chromsäure normal stand. Die Chromsäure ist 2basisch, sie enthält also im Liter $^1/_2$ Mol. in Grammen, wenn sie zu Fällungsanalysen verwendet wird, und sie fällt dann 103,5 g Blei = 1 g H oder 1 ccm = 0,1035 g Pb; die Chromsäure gibt aber, wenn sie oxydimetrisch wirkt, wie bei der Eisenbestimmung, eine Menge Sauerstoff ab, die 3 At. H äquivalent ist, oder $^1/_2$ Mol. = $1^1/_2$ H; man darf daher nur $^2/_3$ der verbrauchten Kubikcentimeter Eisenlösung in Abzug bringen. Stand die Chromatlösung oxydimetrisch normal, enthielt sie also $^1/_3$ Mol., in Grammen ausgedrückt, im Liter, so kann man die Eisenlösung direkt subtrahieren; aber vom Rest entspricht jetzt 1 ccm 0,069 g Pb, oder wenn man mit der Äquivalentzahl des Bleies 0,1035 rechnen will, so mufs man die zur Fällung verwendeten Kubikcentimeter Chromatlösung erst mit $^2/_3$ multiplizieren.

Der Fall kommt häufig vor, dafs man nicht mit einem normalen, sondern einem beliebigen, also empirischen Reagens titrieren mufs, wenn z. B. ein Reagens so dem Verderben unterworfen ist, dafs man sich zu jeder Analyse eine Lösung anfertigen mufs, oder wenn ein Reagens so selten gebraucht wird, dafs man sich keine Lösung vorrätig halten will. Man titriert dann mit der empirischen Lösung und bestimmt dann ihre Stärke mit reiner Substanz; z. B. habe man Eisen mit empirischer Permanganatlösung und das Permanganat mit bekannter Eisenlösung bestimmt, und man habe bei der Analyse 32 ccm und bei der Titerstellung auf 10 ccm Normalferrolösung 37,6 ccm Permanganat verbraucht, so werden, wenn 37,6 ccm 10 ccm Ferrolösung entsprechen, die 32 ccm = 8,51 ccm entsprechen, 1 ccm Ferrolösung enthält 0,056 g Eisen. Die Probe wird also enthalten 8,51 × 0,056 = 0,47 656 g Eisen, die auf die abgewogene Substanz, als 100 gesetzt, zu verrechnen sind.

Dieser Fall wird etwas komplizierter, wenn er bei

einer Restanalyse vorkommt. Angenommen, man habe 0,5635 g einer Eisenprobe mit einer empirischen Lösung von Stannochlorid im Überschuſs versetzt, und man habe dazu 30 ccm verwendet; zum Zurücktitrieren des Überschusses des Stannochlorids habe man 3,4 ccm Normaljodlösung verbraucht, und 30 ccm desselben Stannochlorids hätten 12,8 ccm Normaljodlösung zur Messung verlangt.

Wenn 12,8 Jod gleich 30 Stannochlorid sind, so sind 3,4 Jod gleich 7,97 Stannochlorid. 30—7,97 = 22,03 ccm Stannolösung waren in Wechselwirkung getreten mit dem Eisen. Diese 22,03 ccm empirische Stannolösung sind 30 : 12,8 = 22,03 : x gleich 9,399 ccm Normalstannochlorid, und da 1 Liter dieser 1 At. = 56 g Eisen entspricht, so sind die 9,399 ccm = 0,526344 g Eisen; dieses ist aber in der abgewogenen Probe 0,5635 g enthalten, folglich 5635 : 5263,44 = 100 : x, in 100 = 93,4 Proz.

Ein wesentliches Hilfsmittel, welches die Berechnungen erleichtert und das Nachschlagen entbehrlich macht, besteht darin, daſs die Etikette jeder Flasche nicht nur den Inhalt, sondern auch dessen Wirkung bezeichnet, wie in folgendem Schema:

Liquor Argenti nitrici volumetricus.

Zehntel Normalsilberlösung

in 1000 ccm = 17 g geschmolzenen Silbernitrats.

1 ccm	entspricht	00036,5 g	HCl.
1 »	»	0,00355 »	Cl.
1 »	»	0,00585 »	NaCl.

II.

Systematischer Teil.

Acetum.

Essig.

(Essigsäure $C_2H_4O_2 = 60$)

Essigsäure.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Essigsäure werden 10 g Essig in ein Becherglas von ungefähr 150 ccm Kapazität gegeben, einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt und nun aus der Bürette so lange Normalkalilösung zufliefsen gelassen, bis beim Umrühren die an der Einfallstelle entstehende Rötung beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Wendet man statt Phenolphtaleïn einige Tropfen Lakmuslösung an, so läfst man so lange Normalalkali, zuletzt tropfenweise, zufliefsen, bis die rote Farbe in Blau übergehen will. Der Übergangspunkt ist bei Violet, der Mischfarbe von Blau und Rot, am schärfsten getroffen.

Diese acidimetrische Bestimmung der Essigsäure verlangt mehr Übung, als die Bestimmung der stärkeren und meistens auch weniger flüchtigen Mineralsäuren, weil sie als schwächere Säure nicht so scharfe Farbenübergänge hervorrufen kann, zudem reagieren ganz neutrale Alkaliacetate sehr schwach alkalisch. Wegen der Flüchtigkeit der Essigsäure ist das Wegkochen etwa vorhandener Kohlensäure nicht statthaft, es wird daher verlangt, dafs das Normalalkali vollkommen frei von Kohlensäure sei.

Nach der Destillation.

Ist der Essig, wie dies häufiger vorkommt, mehr oder weniger stark gefärbt, so kann hierdurch der Farbenübergang derart ge-

stört werden, dafs eine genaue Erkennung der Neutralitätsgrenze schwer erkenntlich ist; es erübrigt alsdann den Essig der Destillation zu unterwerfen, was bequem und rasch aus dem bei Ammonium chloratum angeführten Apparate geschieht. Man schlägt zur besseren Kondensation der Essigsäure-Dämpfe einen Überschufs von Normalkali mit einigen Tropfen Lakmus gefärbt vor, den man durch das Perlenrohr in die Vorlage einfliefsen läfst. Man nimmt hierzu etwa die Hälfte mehr Kubikcentimeter Normalkalilösung, als man Essig der Destillation unterwerfen will. Der Siedepunkt der Essigsäure ist je nach der Konzentration verschieden; so siedet die reine Säure bei 120° C., diejenige mit 23% Wasser siedet bei 104° C. Trotzdem der Siedepunkt über dem des Wassers liegt, verflüchtigt sich doch die Säure mit den Wasserdämpfen, so dafs beim Destillieren bis fast zur Trockne alle Säure im Destillate sich befindet; der Sicherheit halber kann man nach beendigter erster Destillation nach dem Abkühlen nochmals Wasser in den Destillierkolben geben und nochmals abdestillieren. Hat man so alle Essigsäure im Destillate, so nimmt man den Destilierkolben weg, spült mit Wasser das Perlenrohr in die Vorlage gehörig rein und nimmt die volumetrische Bestimmung ohne Umfüllen in der Vorlage vor, indem man, wenn nötig, noch einige Tropfen Lakmus hinzusetzt und mit Normalsalzsäure den Überschufs der Normalkalilösung zurückmifst, bis die blaue Farbe des Lakmus in Rot übergehen will, also wie vorhin die violette Farbe als Übergang sich einstellt. Da Normalsäure und Normalalkali gleiche Volumen gleichwertig sind, bedarf es nur, die Zahl verbrauchter Kubikcentimeter Normalsäure von derjenigen des vorgeschlagenen Normalalkali abzuziehen um die Anzahl Kubikcentimeter Normalalkali zu erhalten, welche zur Neutralisation der Essigsäure gedient hat.

Jeder Kubikcentimeter Normalkalilösung entspricht 0,06 g Essigsäure.

Nach der Vorschrift der Pharmakopöe sollen 100 Gew.-Tle. Essig 6 Gew.-Tle. Essigsäure enthalten. Die Formel und das Molekulargewicht sind $C_2H_4O_2 = 60$. Das spez. Gew. einer 6%-Essigsäure ist nach Oudemann bei 15° C. 1,0083. Mit Rücksicht auf die nahe Übereinstimmung dieses spez. Gew. mit dem des Wassers kann man ohne bemerkenswerten Fehler statt Gramme auch Kubikcentimeter nehmen. Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist und in 100 Tln. 6 Tle. Säure oder 1000 gleich 60 Tle., also ihre Molekularzahl in Grammen enthält, so hat sie bis auf die kleine Verschiedenheit ihres spez. Gew. gegenüber dem des Wassers

die Konzentration einer Normallösung, sie muſs mithin, wie auch die Vorschrift sagt, zu gleichen Volumen eine Normalkalilösung geradeauf sättigen.

Würde man mehr oder weniger Normalalkali gebrauchen, so ist schon aus obigen Daten der Prozentgehalt leicht zu finden. 1000 ccm Normalalkali entsprechen 60 g, oder 1 ccm = 0,06 g Essigsäure. Wenn auf 10 ccm Essig beispielsweise 12 ccm Normalkalilösung verbraucht worden sind, so haben $12 \times 0{,}06 = 0{,}72$ g Essigsäure zur Untersuchung vorgelegen, diese waren in 10 ccm Essig enthalten, folglich sind in 100 ccm 7,2 g, oder der Essig ist 7,2 prozentig und muſs, um richtig zu stehen, im Verhältnis von 6 auf 7,2 oder 10 auf 12 verdünnt werden. Bei der Essigsäure trifft es zufällig zu, daſs, wenn sie zu stark ist, die zur Untersuchung genommene Zahl Kubikcentimeter auf dieselbe Zahl Kubikcentimeter, welche man an Normalalkali verbraucht hat, verdünnt werden muſs.

Als Beispiel, wie man beim Vermischen eines zu starken mit einem zu schwachen Essig verfährt, um ein richtiges Mittel zu erhalten, sei auf den analogen Fall bei Acidum hydrochloricum verwiesen.

Schwefelsäuregehalt.

Der Essig darf nicht mehr Schwefelsäure, sowohl freie als gebundene, enthalten, als 0,5 ccm Baryumnitratlösung (1 : 19, cf. Reagentia der Pharm.) zu fällen vermögen. Die als Reagens vorgeschriebene Baryumnitratlösung enthält 1 Nitrat auf 19 Wasser. Zur Berechnung, welchem Prozentgehalt an Schwefelsäure diese 0,5 ccm Barymnitratlösung entsprechen, ist die Umsetzungsformel zu wissen notwendig, $(NO_3)_2Ba = 261$ entsprechen $SO_4H_2 = 98$. Die Lösung enthält $\frac{0{,}5}{19} =$ 0,0263 Baryumnitrat, und nach der Gleichung $261 : 98 = 0{,}0263 : x$ entsprechen diese beinahe 0,01 g Schwefelsäure; diese in 20 g Essig entsprechen 0,05 %.

Chlorgehalt.

Eine analoge Betrachtung und Berechnung führt zu dem Resultate, daſs 1 ccm 1/10 Normalsilber-

lösung gleich ist 0,00355 g Chlor. Diese in 20 g Essig machen 0,017 %.

Über die Bestimmung der Essigsäure in Acetaten vergleiche man Kalium aceticum.

Acetum pyrolignosum crudum.

Roher Holzessig

und

Acetum pyrolignosum rectificatum.

Rektifizierter Holzessig

werden auf ihren Gehalt an Essigsäure geprüft wie der Essig im vorherigen Kapitel. Der rektifizierte Holzessig ist so wenig gefärbt, dafs die Bestimmung seiner Stärke direkt mit Normalkali gemessen werden kann. Dagegen ist beim rohen Holzessig eine vorherige Destillation, wie im vorigen Kapitel bei gefärbtem Essig, aus dem bei Ammonium chloratum gezeichneten Apparate nicht zu umgehen.

Acetum Scillae.

Meerzwiebelessig.

Die Flüssigkeit ist so wenig gefärbt, dafs eine Bestimmung ohne Destillation wie bei Acetum möglich ist. Die Ausführung ist auch genau wie dort. Aus den Betrachtungen bei Acetum ergab sich, dafs 1000 ccm Normalkali 60 g Essigsäure zu binden imstande waren, mithin indizieren die zu 10 g Substanz erforderlichen 8,5 ccm Normalkali nach der Gleichung

$$1000 : 60 = 8,5 : x$$

$x = 0,51$ g Essigsäure; diese sind in 10 g, folglich enthält er 5,1 %. Bei Mehr- oder Wenigerverbrauch

von Normalkali sei wieder bemerkt, dafs 1 ccm entspricht 0,06 g Essigsäure. Die Anzahl Kubikcentimeter verbrauchter Normalkalilösung mit dieser Zahl multipliziert ergibt den Gewichtsgehalt in 10 g der angewandten Substanz.

Acidum aceticum.

Essigsäure.

($C_2H_4O_2 = 60$)

1 g soll 16 ccm Normalkali zu sättigen imstande sein. Die Ausführung der Bestimmung ist bei Acetum angegeben. Wie dort entspricht 1 ccm Normalkali 0,06 g Essigsäure, folglich entsprechen 16 ccm Normalkali $16 \times 0{,}06 = 0{,}96$ g Essigsäure: diese in 1 g macht 96%.

Acidum aceticum dilutum.

Verdünnte Essigsäure.

In bezug auf die Bestimmung sei auf Acetum verwiesen. Zur Berechnung sei angeführt, dafs 1 ccm Normalkali 0,06 g Essigsäure bindet, folglich 50 ccm $50 \times 0{,}06 = 3$ g entsprechen, diese in 10 g macht 30 in 100, wie die Vorschrift verlangt.

Acidum arsenicosum.

Arsenige Säure.

($As_2O_3 = 198$)

Obschon die Pharmakopöe eine quantitative Bestimmung des Arsengehaltes nicht vorschreibt, so sei dennoch eine Methode der Bestimmung angeführt, weil es oft notwendig wird, den Arsengehalt eines Präparates zu ermitteln.

Die Form, in welcher das Arsen vorhanden sein mufs, ist Arsenigsäure. Liegt Arsensäure oder eine Verbindung derselben vor, so versetze man mit Salzsäure und Schwefligsäure oder Natriumsulfit und digeriere mehrere Stunden unter jeweiligem Zu-

satze von so viel Schwefligsäure, dafs die Flüssigkeit fortwährend den Geruch derselben zeigt. Da beim Kochen der Arsenigsäure bei Gegenwart von Salzsäure ein Teil sich als Trichlorid verflüchtigen wird, was beim blofsen Abdunsten nahe der Siedhitze nicht stattfindet, so vermeide man das wirkliche Sieden. Zum Schlusse erwärme man so lange, bis aller Geruch nach Schwefligsäure, die sich der später anzuwendenden Jodlösung gegenüber ähnlich der Arsenigsäure verhalten und dadurch einen Fehler verursachen würde, vollständig verschwunden ist. Diese so vorbereitete Lösung wird mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht, ca. 10 Tropfen einer verdünnten Stärkeabkochung zugesetzt, und so lange Normal- oder 1/10Normaljodlösung zufliefsen gelassen, als die an der Einfallstelle entstehende blaue Farbe der Jodstärke beim Umrühren noch verschwindet. Für alle volumetrischen Bestimmungen, bei denen die blaue Farbe der Jodstärke beobachtet werden mufs, gilt die Vorschrift, dafs man nicht bei erhöhter Temperatur operieren darf, weil bei dieser die Jodstärke sich entfärbt. Sobald die blaue Farbe einige Minuten bestehen bleibt, ist alle Arsenigsäure nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 4J + 2OH_2 = As_2O_5 + 4JH$$

in Arsensäure übergegangen und das verbrauchte Jod das Mafs zur Berechnung.

War das Jod normal, also in 1000 ccm 1 Jod = 127 g enthalten, so entspricht dieses $\frac{As_2O_3 = 198}{4} = 49{,}5$ g Arsenigsäure, oder 1 ccm Normaljod ist gleich 0,0495 g As_2O_3 oder 0,0375 g As oder 0,0575 As_2O_5.

Acidum carbolicum liquefactum.

Verflüssigte Karbolsäure.

(Karbolsäure $C_6H_6O = 94$)

Die Messung der Säure gründet sich auf den Vorgang

$$C_6H_6O \text{ (Phenol)} + 6Br = C_6H_3Br_3O \text{ (Tribromphenol)} + 3BrH$$

dafs 3 Wasserstoffatome des Phenols durch 3 Atome Brom verdrängt werden, und die ausgetretenen Wasserstoffatome sich mit 3 andern Bromatomen zu Bromwasserstoff verbinden. Es müssen auf 1 Phenol 6 Bromatome verbraucht sein, bis freies Brom in der Flüssigkeit bestehen kann.

Das Brom wird nicht als ursprünglich freies Brom angewendet, welches auch dieselbe Reaktion hervorrufen würde, aber wegen seiner Eigenschaften schwer von bestimmter Konzentration herzustellen ist. Deshalb wird vorgeschrieben, das Brom erst vor der Verwendung aus leicht zu handhabenden, konstant zusammengesetzten Materialien, nämlich Kaliumbromat und Kaliumbromid darzustellen. Aus der Mischung dieser beiden macht Schwefelsäure zuerst Bromsäure- und Bromwasserstoffsäure frei, welche sich umsetzen in Wasser und freies Brom

$$BrO_3H + 5BrH = 6Br + 3OH_2.$$

Die Konzentration dieser beiden Reagenzien ist, wie später bei Liquor Kalii bromati volumetricus und Liquor Kalii bromici volumetricus gezeigt ist, so gewählt, daſs beim Vermischen je eines Liters jeder Lösung soviel Jod frei wird, als sich mit $^1/_{100}$ Molekül Karbolsäure umsetzen kann, d. h. 2000 ccm der Brommischung zeigen $^{94}/_{100} = 0,94$ g Karbolsäure an, und ferner zeigen dann 100 ccm der Brommischung, welche bei der Analyse zur Anwendung kamen, 0,047 g an.

Anderseits war 1 g Karbolsäure, welche schon 10% Wasser enthielt, also 0,9 g reiner Karbolsäure entspricht, zu 1000 ccm verdünnt; es enthielten also 51,6—52,6 ccm 0,04644—0,04734 g Karbolsäure, zwischen welchen beiden Werten der vorhin aus der Brommischung berechnete in der Mitte liegt.

Nach einer früheren Methode, aus welcher obige hervorgegangen ist, stellte man die Brommischung durch genaues Neutralisieren von Kalilauge mit Brom dar. Es ist leicht ersichtlich, daſs in diesem Falle die Komponenten genau in demselben Verhältnis vorhanden sind, wie in der obigen Mischung, welche durch Abwägen der beiden Salze hergestellt sind, denn

$$6OKH + 6Br = 5BrK + 3OH_2 + BrO_3K.$$

Die Untersuchung wird in kalter Lösung vorgenommen. In einem Stöpselglas von ungefähr 250 ccm mit dicht schlieſsendem Glasstöpsel bringt man je 50 ccm

der beiden Bromsalzlösungen mit 5 ccm konz. Schwefelsäure zusammen. Dann läſst man unter anhaltendem Schütteln die Karbolsäurelösung aus der Bürette zufließsen, bis der infolge des Zusatzes der Schwefelsäure durch Ausscheidung von Brom bräunlich gefärbte Flascheninhalt sich zu entfärben beginnt. Zuweilen, namentlich gegen diesen Endpunkt hin, verschlieſst man die Flasche und schüttelt einige Zeit. Glaubt man dem Endpunkte nahe gekommen zu sein, so gibt die Farbe keinen genügenden Anhaltspunkt mehr, man nimmt alsdann mit einem nicht zu dünnen Glasstabe einen dicken Tropfen von der Flüssigkeit auf Jodzinkstärkepapier, welches die blaue Farbe der Jodstärke zeigen wird, wenn noch Brom in der Flüssigkeit ungebunden vorwaltet. Es ist jedoch hierbei zu beachten, daſs die Entstehung des weiſsen kristallinischen Niederschlages von Tribromphenol einige Zeit verlangt, und daſs es im frischgefällten Zustande auch die Jodzinkstärke zu bläuen vermag. Man wird also am besten zuerst eine Annäherungsanalyse machen, wobei man zuletzt, wenn die Flüssigkeit nur noch zweifelhaft bräunlich gefärbt ist, allemal einen ganzen Kubikcentimeter zusetzt, nach jedem kräftigen Umschütteln eine kurze Zeit wartet, und nachdem prüft, bis der Punkt überschritten ist; alsdann eine zweite genaue Bestimmung ausführen, bei welcher man sogleich die ganze nötige Karbolsäuremenge zuflieſsen läſst, bis auf den letzten oder die beiden letzten Kubikcentimeter, und von da je nach der Genauigkeit, welche man verlangt, mit kleinen Mengen fortfährt und nach einigem Warten nach jedem Zusatz einen herausgenommenen Tropfen auf Jodzinktärkepapier prüft.

Um die andre Schwierigkeit, daſs nämlich auch das frisch gefällte Tribromphenol die Bläuung hervorrufen kann, zu vermeiden, breitet man auf einer Porzellanunterlage das Jodzinkstärkepapier aus, bedeckt es mit einem ebenso groſsen reinen Filtrierpapier und setzt dann den Probetropfen auf; durch diese Anordnung wird der Niederschlag vom oberen Papier zurückgehalten, so

dafs zu dem eigentlichen untern Reagenspapier nur filtrierte Lösung gelangen kann.

Es kommt häufig vor, dafs das Zinkjodid, welches zur Herstellung des Jodzinkstärkepapiers dient, auch Spuren von Zinkjodat enthält, und da die Probeflüssigkeit überschüssige Säure enthält, kann dann schon das Jodzinkstärkepapier mit der Säure allein sich blau färben; man versichere sich daher von der Reinheit durch Aufsetzen eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure, welche keine Bläuung hervorrufen darf.

Ist der entstandene Niederschlag rein weifs und kristallinisch, so ist die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen; das Phenol kann aber auch ein Tetrabromphenol $C_6H_2Br_4O$ bilden, bei dessen Entstehung mehr Brom verbraucht würde. Diese letztere Verbindung ist auch kristallinisch, besitzt aber eine gelbe Farbe; je genauer man sich an die angeführten Bedingungen der Ausführung hält, desto wahrscheinlicher wird man nur einen weifsen kristallinischen Niederschlag des Tribromides erhalten.

Beabsichtigt man, karbolisierte Verbandstoffe auf ihren Gehalt an Karbolsäure zu prüfen, so berücksichtige man, dafs die geeignetste Konzentration der Karbolsäure bei dieser Prüfungsmethode zwischen 1,0—0,3 g Karbolsäure in 1 Liter liegt, und da die Verbandstoffe einen ungefähren Durchschnittsgehalt von 9% Karbolsäure besitzen, so würden 10 g der Probe, verschiedenen Stellen entnommen, eine geeignete Lösung geben. Die Probe wird möglichst zerkleinert in einem Literkolben mit ½ l heifsem Wasser übergossen, nach kräftigem Umschütteln wird kaltes Wasser zugegeben und nach völligem Erkalten bis zur Marke angefüllt. Diese Flüssigkeit wird in die Bürette filtriert.

Sinkt der Gehalt des Untersuchungsobjektes an Karbolsäure zu tief, wie z. B. bei lang gelagerten oder schon gebrauchten Verbandstoffen, so entsteht der Niederschlag nur äufserst langsam und setzt sich auch schwer ab; man kann dem abhelfen durch Zusatz von Karbol-

säure von bekanntem Gehalt, welche natürlich von dem gefundenen Werte in Abzug gebracht werden mufs. Obschon bekannt ist, dafs durch das Ausziehen mit Wasser, sogar nicht einmal durch Destillation mit Wasser, der Verbandstoff nicht vollständig erschöpft wird, so kann der Fehler als sehr klein vernachlässigt werden, umsomehr, wenn es sich nur um Vergleiche handelt.

Acidum chromicum.

Chromsäure.

(Chromsäureanhydrid $CrO_3 = 100,5$)

Zur Bestimmung sei auf Kalium bichromicum verwiesen.

Acidum formicum.

Ameisensäure.

($CH_2O_2 = 46$)

10 g der Säure sollen 54,35 ccm Normalkalilösung sättigen, was 25 Tln. Ameisensäure in 100 Tln. entspricht.

Die Ausführung ist genau wie bei Acetum. Der Siedepunkt der reinen Säure 99° C. verlangt zur Vermeidung von Verlust Verdünnung bis auf mindestens das 10fache und Vorsicht beim Erwärmen.

Die Ameisensäure hat die Formel $CH_2O_2 = 46$, es mufs also 1 Liter Normalkali 46 g Ameisensäure sättigen, folglich müssen 54,35 ccm Normalkali 2,5 g Ameisensäure entsprechen. Sind diese 2,5 g Ameisensäure in den 10 g zur Untersuchung verwendeten Säure enthalten, so ist diese 25prozentig.

Acidum hydrochloricum.

Salzsäure.

($ClH = 36,5$)

Die Messung dieser Säure mittels Normalkalilösung geschieht wie die aller andern Säuren, wie auch schon

bei Acetum angeführt ist. Die Flüchtigkeit der Säure, die namentlich bei Anwendung der Siedhitze zu berücksichtigen ist, macht es ratsam, die Säure auf ungefähr 100 ccm zu verdünnen. Der Farbenübergang bei Anwendung von Lakmustinktur aus Rot in Blau, oder bei Phenolphtaleïn aus Farblosigkeit in rote Färbung ist bei Salzsäure, wie überhaupt bei den stärkeren Mineralsäuren, schärfer als bei den schwächeren organischen Säuren, wie Essigsäure; auch kann man selbst bei der flüchtigen Salzsäure gegen das Ende, wo namentlich die freie Säure schon gröſstenteils gebunden ist, kochen, um bei Anwendung von Lakmus die im Alkali etwa vorhandene und störend wirkende Kohlensäure zu entfernen. Es sei noch bemerkt, daſs Anteile von Kohlensäure selbst von der siedenden Lösung so hartnäckig zurückgehalten werden, daſs minutenlanges wallendes Kochen erforderlich ist, um die Flüssigkeit vollständig von derselben zu befreien.

Die sauren Dämpfe, welche die Säure dieser Konzentration verbreitet, gestalten das Abwägen zu einer die Wage schädigenden Operation. Man wird denselben Zweck auf unschädliche Weise erreichen, wenn man mit Berücksichtigung des spez. Gew. die Säure abmiſst. Die Anzahl Gramme, welche verwendet werden sollen, dividiert durch das spez. Gew., geben die Anzahl Kubikcentimeter, also in unserm Falle wären $\frac{2}{1,124} =$ 1,779 ccm erforderlich, die leicht mit einer in $^1/_{10}$, oder besser noch mit einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Meſspipette abgemessen werden können.

Die Säure soll 25% Chlorwasserstoff enthalten, folglich müssen 2 g, welche zur Untersuchung vorgeschrieben sind, 0,5 g Chlorwasserstoff enthalten.

Wenn 1000 ccm Normalkali 1 Mol. Chlorwasserstoff ClH = 36,5 Gew.-Tln. entsprechen, so entsprechen 13,7 ccm, welche die Vorschrift verlangt, 0,5 g ClH nach der Gleichung:

$$1000 : 36,5 = 13,7 : x$$

$x = 0,5$; sind diese in 2 g zur Untersuchung verwendeter Säure enthalten, so ist sie 25prozentig.

Angenommen, man fände die Säure zu stark, es würden zu 2 g Salzsäure nicht 13,7, sondern 15 ccm Alkali verbraucht, so würde man in dem Verhältnis von 13,7 zu 15 verdünnen müssen, um auf die richtige Konzentration zu kommen, oder nach der Gleichung

$$15 : 13,7 = 1000 : x$$

$x = 913,33$ ccm in einen Literkolben geben, bis zur Marke mit Wasser anfüllen und zur Kontrolle nochmals 2 ccm herausnehmen und mit Normalkali titrieren, in welchem Falle jetzt genau 13,7 ccm von letzterem gebraucht werden müssen.

Ist die Säure zu verdünnt, so ist sie natürlich nicht mehr richtig zu stellen.

Steht einem dagegen neben der Säure, welche zu dünn ist, eine zu konzentrierte Säure zu Gebote, so läfst sich die verdünntere durch Zumischung der konzentrierteren noch mit verwerten.

Angenommen, man habe zwei Säuren, von der einen verlangten 2 g = 12,5 ccm Normalkali, von der andern verlangten 2 g = 16,8 ccm Normalkali, so wäre das Verhältnis der Konzentration und ihre Differenz:

zu verdünnt	verlangte Stärke	zu stark
12,5	13,7	16,8
Differenz 1,2		Differenz 3,1

Da man desto mehr der dritten nehmen mufs, je verdünnter die erste ist, oder auch desto mehr der ersten, je konzentrierter die dritte ist, so ist also von jeder im umgekehrten Verhältnis ihrer Differenz zu der richtigen zu nehmen; also 3,1 Tl. der schwachen + 1,2 Tl. der starken, um 4,3 Tle. der richtigen zu erhalten.

Diese Verhältnisse rechnet man auf eine gerade Zahl um, am besten auf 1000 ccm; man hat also folgende Gleichung:

$$4{,}3 : 3{,}1 = 1000 : x$$

$x = \frac{3{,}1 \times 1000}{4{,}3} = 720{,}93$ ccm schwache Säure; nach demselben Ansatz die starke Säure berechnet, ergibt 279,07 ccm; mischt man diese Anzahl Kubikcentimeter jeder Säure, so erhält man 1 l richtige 25prozentige Säure.

Acidum hydrochloricum crudum.

Rohe Salzsäure.

Zu dieser Säure wird es in den meisten Fällen genügen, durch Bestimmung des spez. Gew. sich von der Konzentration zu überzeugen Will man genauer, als durch ein Aräometer dies möglich ist, den Gehalt wissen, so verfahre und rechne man wie bei Acidum hydrochloricum.

Um zu wissen, wie viel Normalkali zu 2 g Säure verbraucht werden müssen, um den Gehalt von 29 Tln. in 100 Tln. zu haben, ist folgende Rechnung nötig. Man würde also wieder 2 g rohe Säure abwägen, oder 1,72 ccm abmessen, in dieser Säure von 29% Gehalt müssen enthalten sein 0,58 g ClH. Da jeder Kubikcentimeter des Normalkali 0,0365 g Säure entspricht, so sind 0,58, dividiert durch 0,0365 g, gleich 15,88 ccm Normalkali zu 2 g roher Säure erforderlich.

Bei gröfserem oder geringerem Gehalt genügt es, die verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter Normalkali mit 0,0365 zu multiplizieren, um zu wissen, wie viel g ClH in den 2 ccm untersuchter roher Salzsäure enthalten sind.

Acidum hydrochloricum dilutum.

Verdünnte Salzsäure.

Soll dargestellt werden durch Mischung gleicher Tle. Salzsäure und Wasser, sie enthält dann 12,5% ClH.

Schon aus der Bestimmungsmethode des Acidum hydrochloricum ergibt sich, dafs, wenn zu 2 g dieser Säure 13,7 ccm Normalkali erforderlich sind, zu 4 g der verdünnten dieselbe Anzahl 13,7 ccm Normalkali verbraucht werden müssen, wenn sie richtig stehen soll. Oder auch nach dem Ansatz:

$$100 : 12{,}5 = 4 : x$$

$x = 0{,}5$ g. Also wenn 100 verdünnte Säure 12,5 ClH enthalten, so müssen 4 g 0,5 g ClH enthalten. 0,0365 g ClH verlangen 1 ccm Normalkali, dann verlangen 0,5 g

$$0{,}0365 : 1 = 0{,}5 : x$$

$x = 13{,}7$ ccm Normalkali.

Acidum nitricum.

Salpetersäure.

($NO_3H = 63$)

Wie bei allen Messungen der Säuren aus deren Acidität geschieht auch diese durch Zufließenlassen von Normalkali, bis zugesetzte Lakmustinktur aus Rot in Blau übergehen will, also bis zur violetten Mischfarbe, wie bei Acetum angeführt ist. Man wird aber die abgewogene Säure auf mindestens 100 ccm verdünnen müssen, weil bei etwa notwendig werdendem Erwärmen von der starken Säure zuviel verdunsten würde, und weil die konz. Säure den Farbstoff des Indikators zerstören würde.

Dieselben Gründe, welche das Abmessen statt des Abwägens der Säure, wie bei Acidum hydrochloricum, wünschenswert machen, treffen auch hier zu, und würden demnach statt 3 g mit Berücksichtigung des spez. Gew. $\frac{3}{1,185} = 2,523$ ccm abgemessen werden müssen.

3 g der Säure sollen durch 14,3 ccm Normalkali gesättigt werden.

100 ccm Normalkali entsprechen 63 g Salpetersäure, es entsprechen mithin 14,3 ccm Normalkali 0,9 g Säure; sind diese auf 3 g, welche zur Untersuchung angewendet wurden, verdünnt, so ist die Säure wie vorgeschrieben 30prozentig.

Wie man eine zu starke Säure auf den richtigen Gehalt verdünnt, oder in welchem Verhältnis man durch Mischung einer zu schwachen mit einer zu starken Säure das richtige Mittel bekommt, ist bei Acidum hydrochloricum gesagt, und unter Benutzung der Formel mit Substituierung der gefundenen Werte leicht zu berechnen. Andre Methoden der Salpetersäurebestimmung, die auch auf Nitrate Anwendung finden können, sind bei Kalium nitricum angeführt.

Acidum phosphoricum.

Phosphorsäure.

$(PO_4H_3 = 98)$

Die Bestimmung dieser Säure aus ihrer Acidität, beispielsweise wie Essigsäure, Salzsäure etc. durch Messung mittels einer Normalkalilösung ist aus dem Grunde nicht ausführbar, weil die Phosphorsäure beim Sättigen mit Alkali keine gesättigte neutral reagierende Verbindung bildet. In dem entstehenden Natriumphosphat $PO_4HNa_2 + 24\,OH_2$ sind von den drei durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen nur zwei substituiert, während das dritte noch darin enthalten ist. Die Säure ist also noch zu $^1/_3$ ungesättigt. Am deutlichsten geht dies aus seiner Umsetzung mit einer Metallverbindung hervor, dessen Metall imstande ist, sämtlichen Wasserstoff zu vertreten, wie z. B.

$$PO_4HNa_2 + 3NO_3Ag = PO_4Ag_3 + 2NO_3Na + NO_3H$$

wobei eine dem ungesättigten Teile der Phosphorsäure entsprechende Menge Salpetersäure frei wird. Hieraus sollte man schliefsen, dafs die Verbindung mit Natrium sauer reagieren würde, aber sie reagiert dennoch schwach alkalisch, ein Beweis, wie schwach die sauren Eigenschaften der Phosphorsäure ausgesprochen sind.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure und der Phosphate vergleiche Natrium phosphoricum.

Acidum sulfuricum.

Schwefelsäure.

$(SO_4H_2 = 98)$

Die Säure ist durch ihr spez. Gew. und auch äufserlich durch ihre ölige Beschaffenheit genügend zu beurteilen, die Pharmakopöe schreibt daher zur Festsetzung ihres Gehaltes die volumetrische Bestimmung nicht vor. Begnügt man sich jedoch nicht damit, sondern wünscht man den Gehalt genauer zu ermitteln, so verfahre man genau wie bei Acetum und Acidum hydrochloricum etc.

Zur Berechnung achte man, dafs die Säure zweibasisch ist, es werden also 1000 ccm Normalkali $\frac{98}{2} = 49$ Tle. Säure sättigen. 49 Säure von 100% entsprechen 52,12 Säure von 94%. Nach der Gleichung

$$52{,}12 : 1000 = 2 : x$$
$$x = 38{,}33$$

werden 2 g der 94prozentigen Säure 38,33 ccm Normalkali verbrauchen müssen, oder bei 97prozentiger Säure werden nach derselben Rechnung 39,57 ccm Normalkali gesättigt werden.

Acidum sulfuricum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure.

Für die Gehaltsbestimmung gilt dasselbe, wie bei der vorigen, nur dafs, wo nötig, andre Werte in Rechnung gesetzt werden müssen.

Wenn nach der Vorschrift 1 Tl. Säure von 94 bis 97% mit 5 Tln. Wasser gemischt werden, so resultiert eine Säure von 15,66 bis 16,16%. Nimmt man 10 ccm zur Untersuchung, so enthalten dieselben 1,566 bis 1,616 g SO_4H_2 und nach der Gleichung

$$49 : 1000 = 1{,}566 \text{ (oder } 1{,}616) : x$$

ist $x = 31{,}98$ (oder 32,98).

Man wird folglich zu 10 g verdünnter Säure 31,98 bis 32,98 ccm Alkali verbrauchen müssen.

Bei mehr oder weniger Verbrauch gilt das bei Acidum hydrochloricum, Seite 56, Gesagte.

Aether aceticus.

Essigäther.

$$(C_4H_8O_2 = 88)$$

Der Essigäther läfst sich auf Grund seiner Eigenschaft, durch Alkalien nach der Gleichung

$$C_4H_8O_2 + OKH = C_2H_3KO_2 + C_2H_6O$$

sich zu zerlegen, acidimetrisch messen.

Die Zerlegung geht schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, beim mäfsigen Erwärmen vollendet sich dieselbe in einigen Stunden.

5 ccm, wenn man nach Volum, oder 5 g, wenn man nach Gewicht bestimmen will, oder am besten 5 ccm in einem genau tarierten Stöpselglase von etwa 100 ccm genau gewogen, wodurch man gleichzeitig das spez. Gew. erfährt, werden mit genau 70 ccm Normalkali versetzt und, gut verstöpselt, mehrere Stunden an einem warmen Orte hingestellt. 5 g Essigäther verlangen nach der Theorie 56,8 ccm Normalkali. Hat man nun 70 ccm genommen, so hat man sicher einen kleinen Überschufs.

Es wird die Essigsäure bei der Zerlegung des Essigäthers einen äquivalenten Teil Kali unter Bildung von Kaliumacetat sättigen, aus dessen Quantität sich der Essigäther berechnen läfst,

und gleichzeitig Alkohol entstehen, dessen Anwesenheit der nachherigen Bestimmung des überschüssigen Alkalis nicht nachteilig ist. Mifst man jetzt mit Normalsalzsäure genau wie bei Kalium carbonicum das nicht gesättigte Kali zurück, so erfährt man das gesättigte, und aus diesem die Essigsäure, und aus dieser den Essigäther. Das Volum verbrauchter Salzsäure wird direkt vom angewendeten Normalkali abgezogen.

1000 ccm Normalkali können 88 g Essigäther zerlegen oder 1 ccm = 0,088. Multipliziert man daher die durch den Essigäther gesättigte Zahl ccm Normalkali mit 0,088, so resultiert das Gewicht Essigäther der in Untersuchung genommenen Probe.

Enthält der Essigäther freie Säure, meistens Essigsäure, so kann diese vor der Zerlegung mit Normalkali gemessen werden, wobei bezüglich der Ausführung, Berechnung und des Umstandes, dafs das Normalkali kohlensäurefrei sein mufs, auf Acetum verwiesen sei, nur sei hier bemerkt, dafs die Operation rasch vorgenommen werden mufs, damit nicht schon während derselben nach obiger Gleichung Zersetzung des Essigäthers stattfinden kann.

Aluminium sulfuricum.

Aluminiumsulfat.

$(S_3O_{12}Al_2, 18OH_2 = 666{,}8)$

Die Lösung dieser Verbindung reagiert sauer, und behält bei Zusatz von Kali so lange die saure Reaktion, als noch Aluminium in Lösung ist. Wegen dieses Verhaltens kann man die mit Aluminium verbundene Säure messen, wie freie Säure und kann deshalb so verfahren werden, wie bei Acetum angegeben. Das Sulfat des Aluminiums hat aber die störende Eigenschaft, dafs es bei Wegnahme von Säure unlösliche basische Verbindungen fallen läfst, deren Schwefelsäuregehalt sich dem Messen entziehen würde. Das Chlorid des Aluminium hat diese Eigenschaft nicht und reagiert ebenfalls sauer. Es bedarf daher, um messen zu können, nur der Umwandlung des Sulfats in Chlorid, die leicht durch Zusatz von so viel Baryumchlorid erfolgt, dafs alle Schwefelsäure mit dem Baryum ausfällt und alles Aluminium mit Chlor verbunden wird, wozu auf 1 g Aluminiumsulfat 1,2 g Baryumchlorid mehr als ausreichend ist, ein Überschufs schadet nicht. Der Niederschlag von

Baryumsulfat braucht nicht abfiltriert zu werden, er verhindert nicht die Erkennung des Farbenüberganges.

Das kristallisierte Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Wasser $S_3O_{12}Al_2, 18OH_2 = 666,8$ entspricht also 6OKH, und da in 1 Liter Normalkali 1 Atom Kalium ist, entspricht 1 Aluminiumsulfat 6 Liter Normalkali. Nach dem Ansatz

$$666,8 : 6000 = 1 : x$$
$$x = 8,998$$

verlangt demnach 1 g Aluminiumsulfat 9 ccm Normalkali, ebenso läfst sich leicht berechnen, dafs 1 ccm Normalkali 0,11113 g kristallisiertem Aluminiumsulfat gleich ist. Der von der Pharmakopöe verlangte Verbrauch von 8,3 bis 8,7 ccm Normalkali zu 1 g Substanz setzt aufser dem Kristallisationswasser noch einen weiteren Wassergehalt oder andre Verunreinigungen von 3,4 bis 7,8 % voraus. Das Aluminiumsulfat zeigt dieselbe Eigenschaft und kann demzufolge ebenso gemessen werden, wenn es auch in der Doppelverbindung als Kalialaun $(SO_4)_4K_2Al_2 + 24\,OH_2 = S_4O_{16}K_2Al_2 + 24\,OH_2 = 948,8$ vorhanden ist, und entspricht auch dann 1 Mol. 6000 ccm Normalkali oder 1 ccm = 0,15813.

Ammonium bromatum.

Ammoniumbromid.

$(BrNH_4 = 98)$

Bestimmung mit Silberlösung. 10 ccm einer Lösung von 3 g in 100 ccm entsprechen 0,3 Ammoniumbromid. Man gibt 10 ccm der 3prozentigen Lösung in ein kleines Becherglas von ungefähr 100 ccm, setzt 1 bis 2 Tropfen der als Reagens benutzten Kaliumchromatlösung, welche jedoch frei von Chlor sein mufs, hinzu und läfst unter stetigem Umrühren die $^1/_{10}$-Silberlösung aus der Bürette zufliefsen. Wenn die einfallenden Tropfen eine braune Wolke bilden, so ist der Punkt der vollständigen Fällung alles Broms nahe erreicht. Zuerst entsteht, wenn ein gelöstes

Bromid und ein gelöstes Chromat zusammen einer ungenügenden Menge Silber in Lösung gegenüber treten, unlösliches weifses Silberbromid, bis alles Brom erschöpft ist,

$$BrNH_4 + NO_3Ag = BrAg + NO_3NH_4$$

erst wenn dies der Fall ist, bildet sich

$$CrO_4K_2 + 2NO_3Ag = CrO_4Ag_2 + 2NO_3K$$

unlösliches braunes Silberchromat. Sobald demnach der Übergang der weifsen Farbe des Niederschlags in Braun bemerkbar wird, ist hierdurch angezeigt, dafs kein Brom mehr in Lösung ist, und das bis dahin verbrauchte Silber ist das Mafs für das Brom.

Gegen das Ende der Reaktion zwischen Silber und Brom ist an der Einfallstelle das Silber im Überschufs. Es kann mithin braunes Silberchromat sich bilden, daher die braunen Wolken, welche jedoch beim Umrühren durch Umsetzen mit in der übrigen Flüssigkeit noch vorhandenem gelösten Bromid sich wieder entfärben. Je länger die Wolken das Umrühren überdauern, desto mehr ist der Endpunkt erreicht, man kann auf diese Weise recht deutlich das Herannahen des Endpunktes verfolgen, so dafs man um nicht mehr als einen Tropfen unsicher bleiben wird. Streng zu beachtende Bedingung ist, dafs die Lösung neutral ist, denn freie Säure, selbst Essigsäure, läfst kein Silberchromat entstehen, und freies Natriumkarbonat fällt zuerst Silberkarbonat.

Die 10 ccm der 3prozentigen Lösung enthalten 0,3 g Ammoniumbromid. Diese würden, da 0,8 g = 1000 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung sind, 30,6 ccm der letzteren erfordern, um alles Brom in Silberbromid umzuwandeln, es ist also ein Mehr von 0,5 ccm sowohl zur Hervorrufung der Endreaktion gestattet, als auch hierdurch einem kleinen unschädlichen Chlorgehalt Rechnung getragen.

Chlorgehalt. Enthielt das untersuchte Bromid auch Ammoniumchlorid, so wird natürlich mehr Normalsilberlösung verbraucht werden müssen. Das Chlor 35,5 hat noch nicht ein halb so hohes Atomgewicht, wie das Brom 80, aber dennoch haben gleichviel Atome dieselbe Wirkung, mithin mufs dasselbe Gewicht Chlor

eine gröfsere Wirkung üben. Das ursprüngliche Gewicht der Substanz, vorausgesetzt, dafs nur Ammoniumbromid mit mehr oder weniger Ammoniumchlorid in derselben enthalten sei, und die verbrauchte Zahl Kubikcentimeter Silberlösung geben genügenden Anhalt, einen etwaigen Chlorgehalt nicht nur zu entdecken, sondern auch zu berechnen.

Vorausgesetzt, man habe 0,5 g Substanz in Untersuchung genommen, so berechne man zuerst, wie viel Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Normalsilberlösung dieselbe verbrauchen würde, einesteils, wenn sie nur aus Ammoniumbromid, andernteils, wenn sie nur aus Ammoniumchlorid bestände. Nach den Gleichungen würde im ersten Falle

$$9{,}8 : 1000 = 0{,}5 : x$$
$$x = 51{,}02$$

und

$$5{,}35 : 1000 = 0{,}5 : x$$
$$x = 93{,}46$$

51,02 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung verbraucht werden, in letzterem Falle 93,46 ccm.

Die Differenz beider 93,46—51,02 ist 42,44; würde man die ganze Differenz mehr verbrauchen, als dem Ammoniumbromid entspricht, $51{,}02 + 42{,}44 = 93{,}46$, so läge natürlich reines Ammoniumchlorid vor.

Sind aber beispielsweise 63,4 ccm der Silberlösung verbraucht worden, so ist in Wirklichkeit der Mehrverbrauch 63,4—51,02 = 12,38 ccm. Es mufs nun die ganze Differenz 42,44 zur gefundenen Differenz 12,38 in demselben Verhältnis stehen, wie die ganze Substanz 0,5 zum gesuchten Teile; hiernach ist in 0,5 g angewandter Substanz

$$42{,}44 : 12{,}38 = 0{,}5 : x$$
$$x = 0{,}1458$$

0,1458 g Ammoniumchlorid oder 29,16% enthalten.

Man kann auch noch kürzer verfahren, da es nicht einmal nötig ist, auf Substanz zu berechnen, man kann die Berechnung sofort auf Prozente führen, indem man sagt: Die ganze Differenz entspricht 100% Ammoniumchlorid, folglich die gefundene wieviel? nach folgendem Ansatz:

$$42{,}44 : 100 = 12{,}38 : x$$
$$x = 29{,}16$$

Rechnet man zur Probe, wieviel Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Silberlösung 0,1458 g Ammoniumchlorid verlangen, so findet man 27,25 ccm, und ebenso, wieviel 0,5—0,1458 = 0,3542 g Ammoniumbromid verlangen, so findet man 36,15 ccm; diese zusammen $36{,}15 + 27{,}25 = 63{,}4$ ist genau die in Wirklichkeit verbrauchte Zahl.

Berechnet man in obigem Sinne, wieviel Ammoniumchlorid der von der Pharmakopöe erlaubte Mehrverbrauch von 0,5 ccm Silberlösung entsprechen wird, so findet man 0,00589 g oder ab-

gerundet 6 mg; sind diese in 0,5 g Substanz enthalten, so entspricht dies 1,2%. Zieht man hiervon die kleine Menge Silberlösung ab, welche zur Hervorrufung der Reaktion gedient hat, so rundet sich diese Zahl auf 1% ab.

Nach der Destillation als äquival. Jod.

Das Brom läfst sich auch wie das Chlor bei Natrium chloratum als äquivalentes Jod bestimmen. Man gibt in den dort gezeichneten Apparat das zu untersuchende Bromid mit soviel Schwefelsäure und Kaliumchromat, oder Schwefelsäure und Braunstein, dafs alles Brom unverbunden frei wird. Die Schwefelsäure macht zunächst Bromwasserstoffsäure und Chromsäure frei und diese setzen sich

$$2CrO_4H_2 + 6BrH = Cr_2O_3 + 5OH_2 + 6Br$$

zu Chromoxyd, Wasser und freiem Brom um, und bei Anwendung von Braunstein (Mangansuperoxyd)

$$MnO_2 + SO_4H_2 + 2BrH = SO_4Mn + 2OH_2 + 2Br$$

wird Manganmonoxyd resp. Manganosulfat, Wasser und freies Brom gebildet. Ein Überschufs von Chromat oder Braunstein ist nicht nachteilig. Das frei werdende, bei ungefähr 50° C. siedende Brom geht beim Erhitzen mit den Wasserdämpfen gemischt in die U-förmige Vorlage, woselbst es aus dem vorgeschlagenen Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod frei macht, die mit Normalnatriumthiosulfatlösung, wie bei Jodum gezeigt ist, gemessen werden kann.

Da die 1/10 Normalthiosulfatlösung schon sehr verdünnt ist, verwendet man wenig Ammoniumbromid zur Untersuchung. Bei Anwendung von 0,5 g Substanz würde man schon etwas über 50 ccm 1/10 Thiosulfatlösung verwenden müssen.

Jeder Kubikcentimeter verbrauchter 1/10 Normalnatriumthiosulfatlösung entspricht 0,0098 g Ammoniumbromid.

Es sei noch bemerkt, dafs diese Reaktion nicht eine den Bromiden ausschliefslich zukommende ist, vielmehr wird aus Chloriden und Jodiden auf diese Weise Chlor resp. Jod frei, die Methode kann daher nicht zur Trennung dienen, aber wohl Anwendung finden, wenn Brom ohne Chlor und Jod in Gemischen vorkäme, aus denen es sonst schwer zu isolieren wäre.

Ammoniak.

Zur Bestimmung des Ammoniaks sei auf Ammonium chloratum verwiesen.

Ammonium chloratum.

Ammoniumchlorid.

$(ClNH_4 = 53,5)$

Ammoniak nach der Destillation.

Die Flüchtigkeit des Ammoniaks ermöglicht auf leichte Weise eine Bestimmung des Ammoniums in dessen Verbindungen. Man gibt die Ammoniumverbindung, in unserm Falle Ammo-

niumchlorid mit überschüssiger Kalilauge (nicht Natronlauge, weil dieselbe stark schäumt) in den Destillierkolben der Fig. 21 und läfst vor dem Anfügen des Vorlage-Kolbens durch das mit groben Glassplittern gefüllte Rohr eine bestimmte Menge einer Normalsäure, am besten eine nicht flüchtige, wie Schwefelsäure, einfliefsen und destilliert $^2/_5$ des Destillationskolbeninhalts ab. Um den Destillationskolben kann man, um das Zerspringen bei direkter Berührung der Flamme zu vermeiden, ein Drahtnetz umlegen, wie es bei dem bei Natrium chloratum gebrauchten Apparat gezeigt ist. Ein Kölbchen ist einer Retorte vorzuziehen, weil nicht so leicht durch Spritzen Kali in die Vorlage gelangen kann. Um die ausreichende Menge vorzuschlagender Normalsäure im voraus bestimmen zu können, bedenke man, dafs 1000 ccm Normalsäure 53,5 g Ammoniumchlorid entsprechen, mithin 1 g Substanz 18,87 ccm Normalsäure bindet; schlägt man 20 ccm vor, so reichen diese sicher aus. Zweckmäfsig setzt man der vorgeschlagenen Säure etwas Lakmus zu; sollte auch die Säure nicht ausreichend gewesen sein, so hat man dennoch keinen Verlust an Ammoniak zu fürchten, so lange das oberste Ende des Perlenrohres noch rot gefärbt ist, selbst wenn auch der Kolbeninhalt blau geworden wäre. Die Konstruktion des Apparates bedingt, dafs der gröfste Teil des Destillates in der Vorlage bleibt und nichts entweichen kann, als nur durch das Perlenrohr, dessen grofse Oberfläche aber vollkommene Absorption sichert. Nach der Destillation und nach Entfernung des Destillierkolbens läfst man einen Strahl Wasser durch das Perlenrohr fliefsen, bis sicher alle Säure und alles Ammoniak abgespült ist, und nimmt alsdann die Messung ohne Umfüllung in dem Vorlagekolben vor. Die Messung geschieht wie bei Liquor Ammonii caustici.

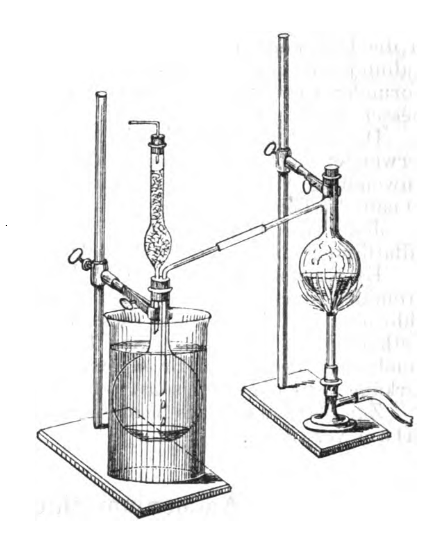


Fig. 21.

1000 ccm Säure binden 17 g Ammoniak, oder auch das aus 53,5 g Ammoniumchlorid entwickelte Ammoniak, es entspricht 1 ccm vorgeschlagener Säure 0,017 g NH_3 oder 0,0535 g $ClNH_4$. War die vorgeschlagene Säure mehr als ausreichend, war also der Vorlageinhalt nach der Destillation rot gefärbt, so mifst man die nicht neutralisierte Säure zurück mit Normalkalilauge, und indem man die verbrauchten Kubikcentimeter als gleichwertig direkt von der Säure abzieht und den verbleibenden Rest mit dem oben gegebenen Gewicht für 1 ccm multipliziert, erfährt man das Gewicht Ammoniak resp. Ammoniumchlorid.

Durch Brom. Auf die Fähigkeit des Broms, dem Ammoniak den Wasserstoff so vollständig zu entziehen, dafs der Stickstoff frei wird, ist auch eine Bestimmungsmethode gegründet worden.

$$NH_3 + 3Br = 3BrH + N.$$

Man setzt zu dem Ammoniumchlorid einen Überschufs von bromierter Natriumhypochloritlösung. Der Wasserstoff des Ammoniaks bildet mit dem Brom BrH, und der Stickstoff wird frei.

Die bromierte Lösung stellt man sich dar durch Einleiten von Chlor in 1 Teil Natriumkarbonat in 15 Tle. Wasser bis zur Sättigung, darauf setzt man 25prozentige Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu und fügt Brom bis zur schwach gelben Färbung zu. Die Lösung enthält, wie die Darstellung zeigt neben Natriumchlorid und Natriumbromid ein Gemisch von Natriumhypochlorit mit Natriumhypobromit. Die Stärke dieser Lösung wird mit 1/10Natriumarsenitlösung bestimmt.

Ist das Ammoniak nach kurzer Einwirkung zersetzt, so bedarf es nur der Bestimmung des Broms und Chlors, welches nicht zur Zersetzung Verwendung gefunden hat, um auch denjenigen Teil zu erfahren, der an der Zersetzung teilgenommen hat. Die Ausführung ist die umgekehrte wie bei Acidum arsenicosum, kann auch in dieselbe verwandelt werden, wenn man mit Arsenitlösung übersättigt und mit Jod zurückmifst. Die verbrauchte Bromlösung rechnet man in äquivalente 1/10Natriumarsenitlösung um und bedenkt dabei, dafs soviel Brom, als 1 ccm 1/10Arsenitlösung entspricht, gleich 0,00056 g Ammoniak oder 0,001783 g Ammoniumchlorid ist.

Chlorbestimmung. Bezüglich der Ermittelung des Chlorgehaltes sei auf Natrium chloratum verwiesen.

Ammonium chloratum ferratum.

Eisensalmiak.

Die Bestimmung des Eisengehaltes siehe bei Liquor Ferri sesquichlorati und die Bestimmung des Ammoniaks bei Ammonium chloratum.

Aqua Amygdalarum amararum.

Bittermandelwasser.

Wie Brom und Chlor mit Silber.

Der Cyangehalt wird nach Zusatz von Magnesiumhydroxyd bis zur Undurchsichtigkeit und von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung bestimmt, wie das Brom in Ammonium bromatum.

Aus der freien Blausäure bildet sich mit dem Magnesiumhydroxyd zunächst lösliches Magnesiumcyanid Cy_2Mg und dieses setzt sich mit dem Silbernitrat so um

$$Cy_2Mg + 2NO_3Ag = (NO_3)_2Mg + 2CyAg$$

dafs Magnesiumnitrat und unlösliches weifses Silbercyanid entstehen.

Auch hierbei wird, wie bei Brom und Chlor, das Silber sich zunächst das Cyan zu seiner Verbindung wählen, und erst wenn dieses vollständig gebunden ist, an die Chromsäure des zugesetzten Chromates gehen, es kann daher erst nach vollständiger Ausfällung des weifsen Silbercyanides blutrotes Silberchromat fallen. Der Wechsel der weifsen in die braunrote Farbe des Niederschlags zeigt den Punkt der vollständigen Fällung des Cyans an.

Die Normalsilberlösung enthält 1 At. Silber, zeigt also nach obiger Gleichung 1 At. Cyan = 26, resp. Cyanwasserstoff = 27 an. Wenn im Bittermandelwasser im Verhältnis von 1 zu 1000 Blausäure enthalten ist, so sind in 27 g = 0,027 g. Wenn ferner 27 g Blausäure 10000 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung oder 2,7 g 1000 ccm entsprechen, so verlangen 0,027 g Blausäure

$$2{,}7 : 1000 = 0{,}027 : x$$
$$x = 10$$

10 ccm $^1/_{10}$ Silberlösung. Ist das Destillat zu stark befunden worden, z. B. zu 27 g Bittermandelwasser 13 ccm $^1/_{10}$Silberlösung verbraucht worden, so ist das Wasser im Verhältnis von 10 auf 13 mit dem vorgeschriebenen Gemisch (1 Tl. Alkohol + 5 Tle. Wasser) oder nach dem Ansatz

$$13 : 10 = 1000 : x$$
$$x = 769,1$$

769,1 g auf 1000 zu verdünnen, um die vorgeschriebene Stärke zu erhalten.

Liebigs Methode.

Reine Blausäure und auch Cyanide der Alkalien bestimmt man sehr scharf durch Zugabe von wenig überschüssigem Kali, so dafs sich aus der Blausäure Kaliumcyanid bilden kann. Bei Zutritt von Silberlösung entsteht dann Silbercyanid, welches mit unzersetztem Kaliumcyanid lösliches Kaliumsilbercyanid bildet.

$$2CyK + NO_3Ag = Cy_2KAg + NO_3K.$$

Wenn alles Cyan in diese Doppelverbindung eingegangen ist, setzt sich weiter zugesetztes Silber mit dem Cyan des Kaliumcyanides des Doppelcyanides um und bildet Silbercyanid, welches unlöslich bleibt, und dem sich noch das Silbercyanid beimengt, welches mit Kaliumcyanid verbunden war und durch dessen Zerstörung sein Lösungsmittel verloren hat.

$$Cy_2KAg + NO_3Ag = 2CyAg + NO_3K.$$

Es fallen also, wenn alles Cyan in Doppelcyanid übergegangen war, durch jedes Mol. weiter zufliefsendes Silbernitrat 2 Mol. Silbercyanid aus, welcher Umstand die Erkennbarkeit der Endreaktion sehr verschärft.

Das ausfallende weifse Silbercyanid würde sich sofort durch das vorherrschende Kali in schwarzes, weniger leicht erkennbares Silberoxyd umsetzen, wenn man nicht diesem Übelstande vorbeugen könnte. Setzt man nämlich bei Beginn des Prozesses wenig Natriumchlorid zu, so fällt nicht schwarzes Silberoxyd, sondern weifses Silberchlorid, dessen Entstehung auf schwarzer Unterlage äufserst scharf zu beobachten ist; es geht nämlich unter diesen Umständen das Silber zuerst ans Cyan und erst nach dessen Erschöpfung ans Chlor.

Die beiden obigen Gleichungen zeigen, dafs der Endpunkt der Reaktion da liegt, wo sich die erste Gleichung vollendet hat, und die zweite beginnt. Bei diesem Punkte haben wir aber auf 2 Cyan resp. 2 Blausäure 1 Silbernitrat verbraucht. Eine Silberlösung, welche gegenüber Brom (vergl. Ammonium bromatum) normal eingestellt ist, wird doppelt so stark wie normal bei obiger Reaktion sich verhalten, es zeigen also 1000 ccm Normalsilberlösung 52 g Cyanwasserstoff an, oder 1 ccm zeigt 0,052 g an, oder 1 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung zeigt 0,0052 g Cyanwasserstoff an.

Eine anfängliche Trübung der Flüssigkeit, welche Bittermandelwasser häufig zeigt, erschwert natürlich die Erkennung des entstehenden Niederschlages von Silbercyanid, dieselbe ist aber meistens nur schwach, so dafs die Ausführung dennoch möglich ist.

Mit Kupfer.

Nach einer andern Methode läfst man zu der mit überschüssigem Ammomiak versetzten Blausäure so lange Normal-

kupferlösung fliefsen, als die blaue Farbe der Kupferlösung noch verschwindet. Verschwindet die blaue Farbe nach kurzem Stehen nicht mehr, so hat man eine äquiv. Menge Kupfer, wie bei der Bestimmung mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator verbraucht, und dennoch ist der Vorgang ein andrer.

Es bildet sich nämlich Cuprocyanid (Cu_2Cy_2), und die Hälfte des Cyangehaltes geht in Harnstoff und oxalsauren Harnstoff über. Wie die Reaktion verläuft, ist uns bei der Messung gleichgültig, es genügt zu wissen, dafs man von einer normalen, also monovalenten Kupferlösung ebensoviel Kubikcentimeter zu derselben Menge Cyan als auch Normalsilberlösung verbrauchen wird, und deshalb die Rechnung auch genau wie bei Anwendung der letzteren gemacht werden mufs. Obschon diese Methode je nach der Konzentration der Flüssigkeit etwas wechselnde Resultate gibt, ist sie bei trüben Flüssigkeiten, wie Bittermandelwasser, eher als die Silbermethode anwendbar, weil sie das Stehenbleiben der blauen Farbe trotz der Trübigkeit besser erkennen läfst.

Steht die Kupferlösung gleichwertig mit Normalsilberlösung, enthält sie also in 1 Liter, da das Kupfer bivalent ist, $\frac{SO_4Cu,\ 5\,OH_2 = 249{,}4}{200}$, so üben gleiche Volumen in diesem Falle gleiche Wirkung, und ist auch deshalb die Berechnung genau dieselbe.

Nach der Destillation. Ist das Cyan in Form eines unlöslichen Cyanides oder vermischt mit viel organischer Substanz, oder in Form einer zwar löslichen, aber durch Silber nicht als Silbercyanid fällbaren Verbindung, wie z. B. im Blutlaugensalz vorhanden, so mufs es aus dem Destillierapparat unter Zusatz einer Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, vgl. Ammonium chloratum, in vorgeschlagenes Ätzkali destilliert werden. Weil der Cyanwasserstoff sich leicht bei überschüssiger Säure zersetzt, läfst man die zur Entwickelung dienende Salzsäure durch ein Trichterrohr mit Hahn nur sehr langsam tropfenweise einfliefsen. Das Destillat ist, wenn genügend Kali vorgeschlagen war, gleich bereit zur Bestimmung nach einer der obigen Methoden.

Aqua Calcariae.

Kalkwasser.

(Kalk $CaO = 56$)

Der Kalk sättigt selbst die starken Mineralsäuren zu neutral reagierenden Verbindungen, deshalb kann er mit Normalsalzsäure und Lakmus als Indikator wie die Alkalien gemessen werden.

100 ccm sollen 3,5—4 ccm Normalsalzsäure vollständig neutralisieren. Die Angaben über die Lösungsfähigkeit des Wassers für Calciumoxyd sind unbestimmt, und sind Schwankungen von 1 : 600—778 zu finden.

Das Calciumoxyd ist zweiwertig, es werden deshalb 1000 ccm Normalsalzsäure 28 g Calciumoxyd sättigen können, danach würden die 3,5—4 ccm, welche 100 ccm sollen sättigen können, 0,098—0,112 g Calciumoxyd entsprechen. Hieraus ergäbe sich der Minimalgehalt des Kalkwassers

$$0,112\,(0,098) : 100 = 1 : x$$
$$x = 893\,(1020)$$

1 Tl. Calciumoxyd in 893—1020 Tln. Wasser.

Um nicht nur den Minimalgehalt, sondern den genauen Gehalt zu wissen, verfahre man wie bei der Bestimmung der Alkalien und beachte, daſs zur Berechnung nur nötig ist, zu wissen, daſs 1 ccm Normalsalzsäure 0,028 g Calciumoxyd zu sättigen imstande ist. Das gefundene Gewicht drückt sogleich die Prozente aus, weil 100 ccm in Untersuchung genommen wurden. Die Bestimmung des Calciums in seinen Verbindungen findet sich bei Calcium carbonicum praecipitatum.

Aqua carbolisata.

Karbolwasser.

Die Bestimmung der Karbolsäure ist bei Acidum carbolicum liquefactum gezeigt worden.

Das Karbolwasser enthält in 1000 g 33 g verflüssigte Karbolsäure. Die letztere enthält nach der Vorschrift auf 100 Tle. Karbolsäure 10 Tle. Wasser oder in 100 Tln. 90,909 Karbolsäure und 9,09 Wasser, in runden Zahlen 91 Karbolsäure und 9 Wasser. Da hiernach die 33 g verflüssigte Karbolsäure 30 g Karbolsäure entsprechen, enthält thatsächlich die Mischung in 1000 Tln. 30 Tle. Karbolsäure. Nun entspricht 1 l Bromatlösung + 1 l Bromidlösung 6 At. Brom gleich 1 Mol. Phenol $C_6H_6O = 94$. Würde man wie bei Acidum carbolicum liquefactum je 50 ccm der Bromat- und Bromidlösung vorschlagen, so würden nach der Gleichung

$$2000 : 0,94 = 100 : x$$
$$x = 0,047\ g$$

diese 0,047 g Karbolsäure entsprechen, da diese im Karbolwasser im Verhältnis von 30 auf 1000 verdünnt sind, entsprechen sie nach der Gleichung

$$30 : 1000 = 0,047 : x$$
$$x = 1,56$$

1,56 ccm Karbolwasser. Bei so geringem Gehalt, der nur dem 33[ten] Tle. des bei Acidum carbolicum liquefactum vorgeschriebenen gleich käme, wäre eine genaue Bestimmung unmöglich. Man würde also gut thun, das Karbolwasser noch aufs 10fache zu verdünnen, indem man 10 ccm in einen 100ccm-Kolben fliefsen läfst und bis zur Marke auffüllt, in welchem Falle man alsdann von dieser Lösung 15,6 ccm auf je 50 ccm Bromat- und Bromidlösung gebrauchen müfste, wenn das Karbolwasser die richtige Stärke hätte.

Aqua chlorata.

Chlorwasser.

(Chlor Cl = 35,5)

Ob das Chlor direkt gemessen wird oder eine äquivalente Menge Jod, bleibt sich in der Berechnung gleich. Man setzt das Chlor in sein Äquivalent Jod um, weil sich das Jod schärfer und bequemer bestimmen läfst, überhaupt aber, weil sich durch diese Unterschiebung derselben Äquivalenz eine Isolierung leicht ermöglichen läfst.

25 g des zu bestimmenden Chlorwassers läfst man in eine wässerige Lösung von mindestens 1 g Kaliumjodid einfliefsen, welches sicher genügt, um alles Chlor an das Kalium zu binden und eine äquivalente Menge Jod frei zu machen. Notwendig ist eine kleine Menge Salzsäure zuzugeben, damit die Umsetzung vollständig erfolgt, und weil bei allen Bestimmungen mit Thiosulfat schwach saure Beschaffenheit der Lösung erforderlich ist. Es wird sich, wenn man nicht gröfsere Verdünnung anwendet, freies Jod ausscheiden, welches sich aber während der Operation der Bestimmung schnell lösen wird in dem Mafse, als durch Zusatz der Thiosulfatlösung Kaliumjodid gebildet wird, welches ein bedeutendes Lösungsvermögen für den Rest des Jodes besitzt.

Läfst man nun, nachdem man stark bis auf etwa

$^1/_3$—$^1/_2$ l verdünnt hat, zu dem ausgeschiedenen Jod aus der Bürette $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung zufliessen, so geht nach der Formel

$$2\,(S_2O_3Na_2) + 2J = S_4O_6Na_2 + 2JNa$$

das Natriumthiosulfat in Tetrathionat über. Anfänglich läfst man so lange zufliefsen, als noch die Farbe des Jodes bemerkbar ist, erst wenn die Farbe sich so stark gelichtet hat, dafs Zweifel entstehen, setzt man etwas dünne Stärkelösung zu, wie solche sich unter den Reagenzien als Liquor Amyli volumetricus findet. Es ist ratsam, den gröfsten Teil des zu bestimmenden Jodes zuerst ohne Stärke wegzutitrieren, da durch ein Übermafs von Jod die Stärke so stark das Jod aufnimmt, dafs die spätere Entfärbung immer einige Zeit beansprucht. Die vollständige Entfärbung zeigt die Vollendung der Wirkung zwischen Jod und Thiosulfat an.

Wenn nach der Vorschrift in 1000 Tln. Chlorwasser 4 Tle. Chlor sind, so enthalten 25 Tle. Chlorwasser 0,1 g Chlor. Wenn ferner 3,55 Chlor 1000 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung entsprechen, so entspricht 0,1 Chlor gemäfs der Gleichung

$$3{,}55 : 1000 = 0{,}1 : x$$
$$x = 28{,}2$$

28,2 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung.

Aqua Plumbi.

Bleiwasser.

Das Präparat enthält nicht nur Blei in Lösung, sondern auch suspendiert, wollte man daher den Bleigehalt bestimmen, so müfste man mit Salpetersäure so weit ansäuern, dafs klare Lösung entsteht. Man fällt nun das Blei als Bleikarbonat durch Zusatz von Ammoniumkarbonat mit etwas Ammoniak. Das ganz unlösliche Bleikarbonat wird durch Dekantation ausgewaschen, das Waschwasser durch ein Filter gegossen, bis dasselbe nicht mehr alkalisch reagiert, alsdann so viel Normalsalpetersäure zugegeben, bis sich das Bleikarbonat vollständig gelöst hat, die Lösung durch dasselbe Filter gegossen, um die vom Filter zurückgehaltenen Teile des Dekantationswassers zu lösen, das Filter ausgewaschen und nun mit Normalkali die mehr als zur Lösung

des Bleies notwendig gewesene Säure zurückgemessen. Den Endpunkt der Reaktion, d. h. den Punkt, bei welchem alle Säure gesättigt ist, wie auch bei Kalium sulfuricum gesagt ist, erkennt man daran, dafs der nächste Tropfen Kalilösung, der keine freie Säure mehr findet, Bleihydroxyd fällt, welches beim Umrühren sich nicht mehr löst; diese opalisierende Trübung ist leicht zu erkennen, wenn das Glas auf schwarzer Unterlage steht.

Die verbrauchten Kubikcentimeter Normalkali werden von den verbrauchten Kubikcentimeter Normalsalpetersäure abgezogen, der bleibende Rest war erforderlich zur Lösung des Bleies.

$$CO_3Pb + 2NO_3H = (NO_3)_2Pb + OH_2 + CO_2.$$

Da 2 Salpetersäure 1 Blei entsprechen, so wird die Normalsalpetersäure im Liter $\frac{207}{2} = 103{,}5$ g Blei entsprechen oder 1 ccm $= 0{,}1035$ g. Diese Zahl mit der Anzahl Kubikcentimeter Normalsalpetersäure abzüglich des verbrauchten Normalkalis multipliziert, gibt den Bleigehalt der untersuchten Probe in Grammen an.

Da die Pharmakopöe keine Normalsalpetersäure enthält, könnte man sich auch mit Normalsalzsäure auf die Weise helfen, indem man die doppelte Menge in Untersuchung nimmt, die ganze Operation des Fällens etc. in einem 200ccm-Kolben vornimmt, dann das durch Normalsalzsäure entstehende unlösliche Bleichlorid unberücksichtigt läfst, bis zur Marke anfüllt, und in einem 100ccm-Kolben bis zur Marke abfiltriert und mit dem Filtrate verfährt wie vorhin. Natürlich dürfen jetzt die gefundenen Werte nur auf die Hälfte Substanz verrechnet werden.

Trennung des Bleies.

Liegt der Fall vor, dafs Blei in einer Lösung bestimmt werden soll, in welcher noch andre Metalle, welche unlösliche Karbonate bilden, enthalten sind, ist diese Bestimmung nicht anwendbar.

In diesem Falle benutzt man die Eigenschaft des Bleies, ein unlösliches Sulfat zu bilden, indem man verfährt, wie bei der Bestimmung des Kalium sulfuricum. Man fällt das Blei als Sulfat und setzt, um es unlöslicher zu machen, ungefähr 10% Alkohol zu, wäscht es aus mit Wasser, dem etwa 10% Alkohol zugetetzt sind, und filtriert nur das Waschwasser, digeriert den Rückstand 1 Stunde bei mäfsiger Wärme mit Ammonium carbonicum, wodurch alles Blei in Bleikarbonat übergeht, giefst das Waschwasser durch dasselbe Filter, durch welches das Waschwasser des Bleisulfatniederschlages gelaufen ist, und gibt nun ein gemessenes Volum Normalsalzsäure, besser Normalsalpetersäure zu, welche man wiederum zuerst durch dasselbe Filter laufen läfst, und wäscht das Filter mit Wasser nach. Hat man die ganze Operation in einem Mafskolben von 300 ccm vorgenommen, so füllt man jetzt bis zur Marke, filtriert, um das Auswaschen des Bleichlorides zu umgehen, in einen Kolben von 200 ccm und titriert wie vorhin mit Normalkali den Überschufs

der Salzsäure zurück, wobei man keinen Indikator gebraucht, sondern es wird, da noch etwas Blei als Bleichlorid in Lösung ist, Bleihydroxyd (Bleioxydhydrat) fallen, wenn alle Salzsäure gebunden ist. Hatte man Normalsalpetersäure angewendet, so ist es natürlich nicht nötig, einen aliquoten Teil abzufiltrieren. Das Ende ist durch das Entstehen des weifsen Bleihydroxydes leicht auf schwarzer Unterlage zu erkennen; wenn die entstehende Opalisierung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, so ist alle Säure gebunden.

Das verbrauchte Normalkali wird, weil es normal also gleichwertig mit Normalsalzsäure ist, direkt von der zugesetzten Salzsäure abgezogen; von dem bleibenden Rest, der also von Bleikarbonat neutralisiert worden ist, wird 1 ccm entsprechen 0,1035 g Blei oder 0,1115 g Bleioxyd.

Man kann auch das gefällte Bleisulfat mit einer bekannten Menge, etwa mit einer volumetrischen Natriumkarbonatlösung digerieren:

$$SO_4Pb + CO_3Na_2 = SO_4Na_2 + CO_3Pb.$$

Es wird die Lösung zu einem dem Bleisulfat entsprechenden Teile seine alkalische Reaktion durch Umwandlung in Natriumsulfat verlieren; titriert man nach einstündiger Digestion die überstehende Flüssigkeit mit Normalsalzsäure, so findet man denjenigen Teil des Natriumkarbonates, der nicht in Sulfat übergegangen ist; da eine volumetrische Lösung angewendet wurde, kennt man die Gesamtalkalinität, sowie auch die durch Umwandlung in Sulfat verloren gegangene, und ist dieses genügend Grundlage zur Berechnung. Man zieht die Normalsalzsäure von dem Normalnatriumkarbonat ab, von dem Reste des Normalnatriumkarbonates entspricht 1 ccm 0,1035 g Blei oder 0,1115 g Bleioxyd.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

Salpeterhaltiges Silbernitrat.

Zur Kontrolle des Präparates soll das Silber durch einen Überschufs von $^1/_{10}$Normalnatriumchloridlösung gefällt und der Überschufs mit $^1/_{10}$Normalsilberlösung zurückgemessen werden.

Der Zusatz von Chromatlösung hat den Zweck, nach Umwandlung von allem Chlor in unlösliches weifses Silberchlorid braunes Silberchromat zu fällen, wobei man durch den Farbenübergang von Weifs in Braun den Beweis hat, dafs alles Chlor erschöpft ist. Aus diesen Gründen müfste man die zu bestimmende Silberlösung

in die Bürette füllen und die Natriumchloridlösung vorschlagen. Dazu wäre erforderlich, dafs die Silberlösung auf ein bestimmtes Volum gebracht würde, um aus dem verbrauchten Teile die ganze Menge berechnen zu können. Die Pharmakopöe umgeht dieses dadurch, dafs sie das Silber mit einem Überschufs von $^1/_{10}$Normalnatriumchlorid fällt und den Überschufs mit $^1/_{10}$Normalsilberlösung zurückmifst, wodurch also die Endreaktion ebenso erkannt werden kann, als wenn man die zu untersuchende Silberlösung in die Bürette gefüllt hätte. Vergleiche Natrium chloratum.

1 g des Präparates enthält $^1/_3 = 0{,}333$ g Silbernitrat. Da 1000 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumchloridlösung gleichwertig sind 17 g Silbernitrat ($NO_3Ag = 170$), so sind nach der Gleichung

$$17 : 1000 = 0{,}333 : x$$
$$x = 19{,}5$$

0,333 g Silbernitrat, welche zur Untersuchung verwendet wurden, gleichwertig 19,5 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumchloridlösung. Man nimmt also mit 20 ccm, welche vorgeschrieben sind, einen Überschufs von 0,5 ccm. Weil gleiche Volumina $^1/_{10}$Silberlösung und $^1/_{10}$Natriumchloridlösung gleichwertig sind, so kann man das verbrauchte Volumen Silberlösung von der anfänglich auf einmal zugesetzten Natriumchloridlösung abziehen. Zieht man die verbrauchten 0,5 ccm Silberlösung von 20 ccm Natriumchloridlösung ab, so restiert 19,5, die dem richtigen Gehalt an Silbernitrat entsprechen. Hat man nicht 0,5, sondern 1 ccm Silbernitrat verwenden müssen, so restiert 19 statt 19,5, es hat dann das untersuchte Silber 0,5 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumchloridlösung weniger zersetzt, was einer Licenz von etwa $^1/_{40}$ oder 2,5% des ganzen Silbers entspricht.

Bismutum subnitricum.

Basisches Wismutnitrat.

Das Wismut fällt aus seinen Lösungen beim Zusammenbringen mit Kaliumbichromat quantitativ als konstante Verbindung aus.

$$2(NO_3)_3\overset{III}{Bi} + 2CrO_4KH + OH_2 = 2NO_3K + 4NO_3H + (CrO_4)_2\overset{IV}{Bi_2}O.$$

Die auszufällende Lösung mufs möglichst neutral sein, wovon man sich aber mit Lakmus nicht überzeugen kann, da alle Wismutsalze, auch die neutralen, sogar die basischen, sauer reagieren. Freie Säure nimmt man möglichst dadurch weg, dafs man die Lösung mit wenig Natron versetzt, bis eine leichte Trübung entsteht und diese durch Zusatz von Salpetersäure eben wegnimmt. Die Fällung mufs in der Siedhitze geschehen. Dem Wismutchromat haftet etwas Kaliumbichromat hartnäckig an, welches jedoch durch fortgesetztes Auswaschen entfernt werden kann. Das ausgewaschene Wismutchromat wird in einer Flasche mit Glasstöpsel mit einer gemessenen Menge Normalferrolösung und viel Salzsäure digeriert. Durch die Chromsäure oder das aus der Chromsäure und der Salzsäure entbundene Chlor wird eine entsprechende Menge Eisenmonoxyd in Sesquioxyd übergeführt und die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt.

$$(CrO_4)_2\overset{IV}{Bi_2}O + 6FeO = Cr_2O_3 + Bi_2O_3 + 3Fe_2O_3.$$

Nach dem Verdünnen auf mindestens $^1/_2$ l wird mit Permanganatlösung das nicht oxydierte Eisenmonoxyd zurückgemessen und dadurch der oxydierte Teil erfahren; das Eisenmonoxyd ist normal, wenn es 1 At. Fe, welches eine 1 At. H äquivalente Menge Sauerstoff aufnehmen kann, in 1 l enthält; und da 6 At. Fe nach der Gleichung 2Bi entsprechen, entspricht 1 Fe $^1/_3$ Bi $= \frac{208}{3} =$ 69,3 g, oder 1 ccm = 0,0693.

Man kann auf dieselbe Reaktion basierend das Wismut auch mit Normalchromatlösung im Überschusse in einem 500ccm-Kolben fällen, bis zur Marke anfüllen und in einem abfiltrierten Teile den Überschufs nach der bei Kalium bichromicum angeführten Methode zurückmessen, diese auf 500 ccm verrechnen, wo alsdann von dem sich ergebenden Reste 1 ccm gleich ist 0,0693 g Bi oder 0,1313 g $(NO_3)_3Bi$. In dem Niederschlage sind nach obiger Gleichung gleichviel Atome Cr und Bi enthalten. Da das Liter Normalchromatlösung $^1/_3$ Cr = 1H enthält, so fällt es auch $^1/_3$ $(NO_3)_3Bi$ = 131,3 g.

Calcaria chlorata.

Chlorkalk.

(Calciumhypochlorit $CaO_2Cl_2 = 143$)

Mit Thiosulfat.

Das wirksame Prinzip des Chlorkalks ist Calcium hypochlorit $CaO_2Cl_2 = 143$. Der Vorgang bei der Chlorbereitung läfst sich ausdrücken

$$2CaO + 4Cl = CaO_2Cl_2 + CaCl_2.$$

Kommt das Calciumhypochlorit mit Kaliumjodid und Salzsäure in Berührung, so findet Umsetzung nach der Formel statt:

$$CaO_2Cl_2 + 4KJ + 4ClH = 4J + 4ClK + 2OH_2 + Cl_2Ca.$$

Obschon die Hälfte des zur Bereitung des Chlorkalks angewendeten Chlors in das Calciumchlorid eingegangen und mithin als Chlor unwirksam geworden ist, so ist dennoch eine dem angewendeten Chlor äquivalente Menge Jod frei geworden, deren Bestimmung die Berechnung des Chlors im Chlorkalk ermöglicht. Man kann die Operation füglich wie bei Ferrum carbonicum saccharatum in einer 400ccm-Stöpselflasche vornehmen, damit kräftiges Umschütteln möglich ist. Die Bestimmung ist gleich der bei Aqua chlorata beschriebenen; es sei dabei nochmals auf die dort hervorgehobene notwendige schwache Prävalenz freier Säure hingewiesen. Das ausgeschiedene Jod wird mit Normalnatriumthiosulfatlösung gemessen dadurch, daſs man die letztere aus der Bürette so lange zuflieſsen läſst, bis die braune Farbe des freien Jodes fast völlig verschwunden und nach nunmehrigem Zusatz von wenigen Tropfen Stärkelösung die hierdurch hervorgerufene blaue Färbung völlig aufgehoben ist.

Das Jod setzt sich mit Natriumthiosulfat um

$$2(S_2O_3Na_2) + 2J = S_4O_6Na_2 + 2JNa.$$

Die Thiosulfatlösung ist so gewählt, daſs 1000 ccm, wenn sie normal ist, = 1 At. Jod 127 entspricht, oder wenn sie $^1/_{10}$normal ist, 12,7 Jod.

Kürzer kann man noch sagen, 1000 ccm der $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung entsprechen 3,55 Chlor, wenn dasselbe auch nicht direkt, sondern dessen äquivalente Menge Jod gemessen wurde. Als Zwischenglied hat das Jod für die Berechnung gar keine Bedeutung. 4 At. Chlor entsprechen 1 Mol. Calciumhypochlorit, es muſs also auch 1 l $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung gleich sein $\frac{14,3}{4} = 3,575$ g Chlorkalk. Nach der Gleichung

$$1000 : 3,575 = 28,5 : x$$
$$x = 0,1$$

entsprechen die 28,5 ccm Thiosulfatlösung, welche verbraucht werden müssen, 0,1 g Calciumhypochlorit; wenn diese in 0,5 untersuchtem Chlorkalk enthalten sind, so ist derselbe 20prozentig, oder setzen wir $^1/_{10}$ Chlor = 3,55 in die Gleichung statt Calciumhypochlorit, so enthält der Chlorkalk 0,1 Chlor, diese in 0,5 g Substanz macht 20%, in beiden Fällen mit Hinweglassung der Dezimalen.

Der Übergang aus Blau in Farblosigkeit, wie er bei der Vorschrift vorkommen mufs, ist nicht so deutlich erkennbar, wie umgekehrt der Beginn der bleibenden blauen Färbung; auch kann durch die längere Berührung des Jodes mit der Stärke ein kleiner Verlust entstehen, beiden Übelständen könnte man dadurch vorbeugen, dafs man zuerst das Jod frei machte durch Eintragen des Chlorkalks in Kaliumjodid, dann mit einem Überschusse von Thiosulfat das Jod wieder bände, dann Stärke zusetzte und mit $^1/_{10}$Jodlösung den Überschufs des Thiosulfates zurückmäfse. Aber diese Methode schliefst aus unbekannten Gründen Ungenauigkeiten ein, sie würde derjenigen nachstehen, bei welcher man mit Umgehung des Kaliumjodides den Chlorkalk in $^1/_{10}$Normalnatriumarsenitlösung eintrüge und den nicht in Arsenat übergegangenen Teil mit $^1/_{10}$Normaljodlösung zurückmäfse.

Mit Arsenit. Grofse Genauigkeit läfst sich jedoch erreichen, wenn man den Chlorkalk in Normal- oder $^1/_{10}$Normalarsenitlösung im Überschusse fliefsen läfst

$$2AsO_3Na_2H + Cl_2O_2Ca = 2AsO_4Na_2H + Cl_2Ca$$

und den Teil des Natriumarsenites, der nicht in Natriumarsenat übergegangen ist, mit Normal- oder $^1/_{10}$Normaljodlösung zurückmifst,

$$AsO_3Na_2H + 2J + OH_2 = AsO_4Na_2H + 2JH$$

bis die blaue Farbe der Jodstärke nicht mehr verschwindet. Hierbei mufs die Lösung durch Natriumkarbonat alkalisch gemacht sein, in saurer Lösung findet die Umsetzung nicht statt. Ist der nicht in Arsenat übergegangene Teil des Arsenites bekannt, so ist auch leicht, da die Gesamtmenge bekannt ist,

der oxydierte Teil gefunden, von diesem entspricht jeder Kubikcentimeter 0,03575 g Chlorkalk.

Calcium carbonicum praecipitatum.

Calciumkarbonat.

$(CO_3Ca = 100)$

Mit Salzsäure.

Diese Calciumverbindung wird nach der Vorschrift der Pharmakopöe nicht nach der volumetrischen Methode bestimmt. Es sei dennoch bei dieser Gelegenheit eine Bestimmungsmethode angeführt für den Fall, dafs einmal das Karbonat oder eine andre Verbindung des Calciums zur Untersuchung vorliegen sollte. Das Karbonat des Calciums kann leicht durch Auflösen eines bestimmten Gewichts desselben in einer gemessenen überschüssigen Menge Normalsalzsäure gelöst werden und nach Zusatz von Lakmus oder einem andern Indikator, wie Kochenille oder Phenolphtaleïn, der Überschufs der Säure zurückgemessen werden. Beim Zurückmessen wird am Neutralitätspunkte, wenn man Normalkali hierbei verwendet, bei unvorsichtigem Arbeiten leicht Calciumhydroxyd ausfallen, welches sich bei der in diesem Stadium der Analyse sehr verdünnten Säure schlecht lösen wird, es wäre deshalb kohlensäurefreies Normalammoniak besser, indes ist das Calciumhydroxyd ein wenig löslich und wird bei vorsichtigem tropfenweisen Zusatze des Kalis die Ausführung mit Kali dennoch möglich sein. Das beim Zurückmessen verwendete Normalkali wird direkt von der Säure abgezogen und von dem bleibenden Rest, der allein zur Lösung des Karbonates Verwendung gefunden hat, entspricht, da 1 Mol. Calciumkarbonat 2 Mol. Salzsäure gebrauchen,

$$CO_3Ca + 2ClH = Cl_2Ca + CO_2 + OH_2$$

1 l Normalsalzsäure $\frac{\text{Calciumkarbonat} = 100}{2} = 50$ g oder jeder Kubikcentimeter $= 0{,}05$ g.

Mit Oxalsäure.

Calcium in Lösung kann mit beliebiger Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt, das Calciumoxalat abfiltriert, ausgewaschen auf dem Filter mit beliebiger Salzsäure in Lösung gebracht und in der Lösung nun die Oxalsäure mit bekannter Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden.

Hat man indes das Calcium gefällt, abfiltriert und ausgewaschen, so würde von da ab die volumetrische Bestimmung nach obiger Anleitung wenig Zeitgewinn vor der weiteren gewichtsanalytischen Behandlung geben. Man verfährt aber kürzer auf die Weise, dafs man das Calcium aus warmer Lösung mit Normaloxalsäurelösung im Überschusse in einem 200- oder 300ccm-Kolben fällt, alsdann einen Teil, etwa 100 ccm, abfiltriert und in

diesem nach dem starken Ansäuern mit Schwefelsäure mittels bekannter Kaliumpermanganatlösung den Überschufs der Oxalsäure bestimmt. Bei der Fällung mit Oxalsäure sei zu achten, dafs keine freie Mineralsäure in der Lösung enthalten sei; bei deren Gegenwart macht man mit beliebigem Ammoniak stark alkalisch und mit Essigsäure wieder schwach sauer, weil das Calciumoxalat in freier Mineralsäure, nicht aber in Essigsäure löslich ist. Die Oxalsäure reduziert das Permanganat in der Kälte nur langsam, in der Siedhitze jedoch ebenso rasch wie Eisenmonoxydsalze, weshalb bei dieser die Bestimmung ganz genau wie die Eisenbestimmung bei Ferrum pulveratum ausgeführt werden kann, nur mit dem Unterschiede, dafs bei der Eisenbestimmung sehr stark verdünnt werden mufs, was bei der Oxalsäurebestimmung nicht nötig ist. Zur Berechnung ist die Umsetzungsformel zu wissen notwendig: $5C_2O_4H_2 + 2MnO_4K + 3SO_4H_2 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8OH_2 + 10CO_2$. 2 Mol. Kaliumpermanganat $2 \times 158 = 316$ g entsprechen 5 Mol. Oxalsäure, mithin auch 5 Mol. Calcium $5 \times 40 = 200$ g resp. 5 Mol. Calciumkarbonat $5 \times 100 = 500$ g. Wenn demnach 316 g Permanganat 500 g Calciumkarbonat entsprechen, so entspricht 1 g Permanganat, welches in 1 Liter der volumetrischen Lösung enthalten ist, nach der Gleichung

$$316 : 500 = 1 : x$$
$$x = 1{,}582$$

1,582 g Calciumkarbonat, oder 1 ccm = 0,001582 g. Wegen der aufserordentlichen Verdünnung der volumetrischen Permanganatlösung wird man nur wenig Calciumkarbonat in Arbeit nehmen können. Es wird 0,1 g Substanz schon, Reinheit vorausgesetzt, 63,2 ccm volumetrische Permanganatlösung verlangen.

Nach der Entbindung und Wiederverbindung.

In der Verbindung der Kohlensäure mit Calcium konnte durch Bestimmung des Calciums auf dem leicht ausführbaren acidimetrischen Wege oder mittels Normaloxalsäure auf die in stöchiometrischem Verhältnisse damit verbundene Kohlensäure geschlossen werden. Findet sich aber die Kohlensäure in einer unlöslichen und vielleicht noch dazu nicht konstant zusammengesetzten Verbindung, oder deren Metall volumetrisch gar nicht oder schwierig zu bestimmen ist, so erübrigt nur noch, die Kohlensäure in einem Kölbchen durch eine stärkere Säure frei zu machen und in einem zweiten Kolben als Absorptionsgefäfs wieder zu binden. Diese Operation nimmt man am zweckmäfsigsten in dem umstehend gezeichneten Apparate vor. In den Entwickelungskolben bringe man die gewogene Substanz, in die Absorptionsflasche giefse man durch das aufgesetzte Perlenrohr das zur Bindung der Kohlensäure bestimmte Ammoniak, lasse das Leitungsrohr eben bis in die Nähe der Flüssigkeit reichen und entbinde die Kohlensäure durch Hinunterschieben des oben verschlossenen Rohres, an dessen unterem Ende mittels angeschmolzenem Platindrahte das Säuregefäfs hängt. Die Säure mufs all-

mählich durch langsames Zufliefsenlassen der Säure entbunden werden, damit die Absorption vollständig wird. Hat die Entwickelung trotz eines Überschusses aufgehört, so erwärmt man das Entwickelungsgefäfs, um die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure auszutreiben; ist dies geschehen, so nimmt man den Ver-

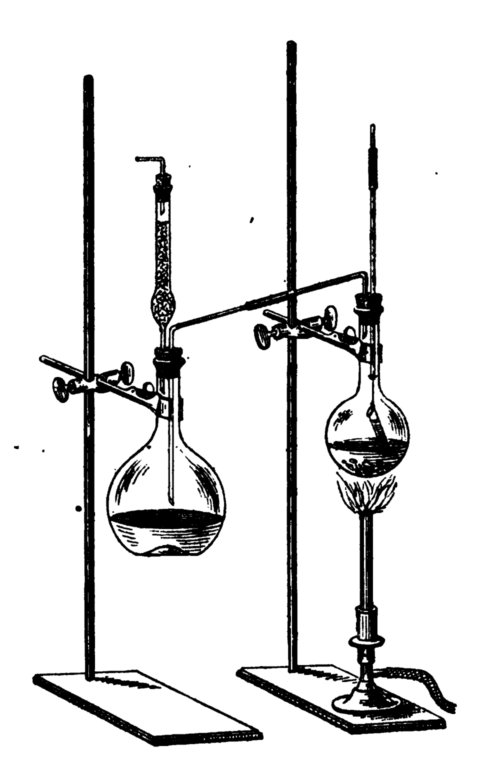


Fig. 22.

schlufs des verschlossenen Rohres, an dessen unterm Ende das Säuregefäfs hängt, weg und läfst einen Aspirator an dem Perlenrohre ungefähr das dreifache Volum von Kohlensäure befreite Luft aussaugen, um alle in dem Luftraume des Entwickelungsgefäfses noch befindliche Kohlensäure zur Absorption zu bringen. Nach vollständiger Überführung und Absorption giefst man durch

das Perlenrohr eine Lösung von Calciumchlorid im kleinen Überschusse, spült das Rohr noch mit Wasser nach und bringt den Inhalt des Kolbens zum Sieden, oder stellt ihn etwa 10 Minuten in siedendes Wasser. Statt Ammoniak vorzuschlagen und erst nach der Absorption das Calciumchlorid zuzusetzen, kann man auch gleich anfangs mit überschüssigem Ammoniak versetzte Calciumchloridlösung durch Eingießen in das Perlenrohr vorschlagen. Ist nach genügendem Erwärmen das Calciumkarbonat vollständig gefallen und kristallinisch geworden, so filtriert man den Inhalt durch ein Faltenfilter, und zwar so rasch als möglich, um Kohlensäureanziehung aus der Luft möglichst auszuschließen. Reagiert das Filtrat nicht mehr alkalisch, so gibt man das Filter samt Niederschlag in den Kolben zurück, gießt durch das wieder aufgesetzte Perlenrohr, woselbst etwa angesetztes Calciumkarbonat jetzt gelöst würde, eine bestimmte Menge Normalsalzsäure in die Vorlage, spült das Perlenrohr mit Wasser nach und bestimmt nach völliger Auflösung des Calciumkarbonates denjenigen Teil der Normalsalzsäure, welcher nicht durch Calciumkarbonat neutralisiert worden ist, mit einem Normalalkali zurück, wodurch also die Kohlensäurebestimmung genau auf die erste Methode dieses Kapitels zurückgeführt ist, und man genau wie eingangs beschrieben verfahren kann. Die Gegenwart der Papierfaser vom Filter hindert in keiner Weise die Erkennung des Farbenüberganges. Das zum Zurückmessen benutzte Normalalkali kann, weil gleichwertig, direkt von der zur Lösung des Calciumkarbonates hinzugebrachten Normalsäure abgezogen werden. Von dem Reste, der also durch das Calciumkarbonat wirklich neutralisirt worden ist, entspricht jeder Kubikcentimeter 0,022 g Kohlensäure.

Cuprum sulfuricum.

Kupfersulfat.

$(SO_4Cu + 5OH_2 = 249{,}4)$

Die Bestimmungsmethoden des Kupfers sind sehr mannigfaltig, wie dies ja bei einem Elemente mit so ausgeprägten chemischen Eigenschaften erwartet werden kann. Es seien doch nur die wesentlichsten angeführt, aus denen bei Bedarf die den Umständen, namentlich mit Rücksicht auf Trennungen von andern Metallen, am meisten sich anpassende ausgewählt werden mag.

Als äquival. Jod.

Vollkommen neutrale oder mit Ammoniak alkalisch und mit Essigsäure wieder möglichst schwach sauer ge-

machte Kupferlösung setzt sich mit Kaliumjodid in möglichst schwachem Überschusse

$$2CuO + 4JK + J_2Cu_2 + 2OK_2 + 2J$$

zu Cuprojodid (Kupferjodür) und freiem Jod um, welches als im genauesten Verhältnis zum Kupfer stehend als Maſs für dieses dienen kann.

Die Reaktion nimmt man in einer Stöpselflasche vor, schüttelt stark und anhaltend und läſst einige Zeit stehen. Ein starker Zusatz von Salmiak begünstigt auf noch unbekannte Weise die Schärfe der Resultate. In diesem Falle ist Verdünnung zu vermeiden, weil das Kupferjodür alsdann noch Jod aufnehmen kann, so daſs es den Anschein hat, als ob in verdünnten Lösungen ein Cuprijodid (Kupferjodid) bestehen könne, jedoch darf die Verdünnung 0,5 g in 100 erreichen.

Das ausgeschiedene Jod kann nach der bei Jodum angeführten Methode mit Thiosulfatlösung gemessen werden.

Da nach der chem. Gleichung 1 Jod auch 1 Kupfer entspricht, würden auch 1000 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung 6,34 g Cu anzeigen oder 1 ccm = 0,00634 g Cu oder 0,02494 $SO_4Cu + 5OH_2$ Kupfersulfat.

Mit Kaliumcyanid.

Man setzt zu dem zu bestimmenden Kupfer so lange Ammoniak, bis alles Kupfer wieder in Lösung ist. Zu dieser tiefblauen Flüssigkeit läſst man aus der Bürette so lange Kaliumcyanidlösung bekannter Konzentration flieſsen

$$2CuO + 6CyK = Cy_4Cu_2K_2 + 2OK_2 + 2Cy$$

bis die blaue Farbe vollständig in Farblosigkeit übergegangen ist, alsdann ist das Kupfer vollständig in die farblose Verbindung $Cy_4Cu_2K_2$, oder als Doppelcyanid aufgefaſst, in Cy_2Cu_2, 2CyK übergegangen.

Man kann auch umgekehrt verfahren, indem man die Kupferlösung, die alsdann aber auf ein bestimmtes Volum gebracht sein muſs, zu dem genau abgemessenen Kaliumcyanid flieſsen läſst, bis die Lösung blau wird.

Die Stärke der Kaliumcyanidlösung ermittelt man am besten mit bekannter Kupferlösung, und bestrebe man sich bei dieser Ermittelung möglichst dieselben Bedingungen, also ähnliche Verdünnung, gleichen Zusatz von Ammo-

niak etc. zu beobachten, wie auch bei der Bestimmung der Substanz, da die Resultate etwas von diesen Verhältnissen abhängig sind. Hat man z. B. mit Normalkupferlösung = 1/2 At. = 31,7 g Kupfer oder 124,7 g krist. Kupfersulfat in 1000 ccm die Stärke des Kaliumcyanides gesucht und dabei beispielsweise gefunden, dafs zu 20 ccm Cyanid 17,8 ccm Kupferlösung erforderlich waren, und bei der Bestimmung der Substanz habe man 26,5 ccm Cyanidlösung zu dem zur Untersuchung genommenen Kupfer bis zur Wegnahme der blauen Farbe fliefsen lassen müssen, so ist die Berechnung nach folgender Betrachtung einfach. 20 Cyanid entsprechen 17,8 Normalkupferlösung, also 26,5 Cyanid 23,58 ccm Normalkupferlösung. Da 1000 ccm Normalkupferlösung 31,7 g Kupfer enthalten, so sind in 23,58 ccm 0,747 g Kupfer.

Als äquival. Eisen.

Wenn die Kupferlösung wie in unserm Falle ganz neutral ist, kann man leicht durch Zusatz reiner Eisenfeile und durch einiges Schütteln in einer verschlossenen Flasche den in Lösung befindlichen Kupfervitriol in die äquivalente Menge Eisenvitriol umwandeln

$$SO_4Cu + Fe = SO_4Fe + Cu$$

und damit die Kupferbestimmung leicht in eine Eisenbestimmung umwandeln, die nach irgend einer der angeführten Eisenbestimmungen auszuführen wäre. Natürlich wird man wieder, wie immer in solchen Fällen, die Prozedur des Umsetzens in einen 300ccm-Kolben vornehmen, um den Rückstand nicht auswaschen zu müssen, und einen abgemessenen Teil, etwa 100 ccm zur Untersuchung nehmen, auch wird man nicht unnötig viel Eisen nehmen, da das Volum des ungelöst bleibenden Teiles von Einflufs sein wird.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Zuckerhaltiges Ferrokarbonat.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes soll 1 g des Präparates bei Luftzutritt geglüht werden, bis der Zucker

zerstört ist. Stärkeres Erhitzen, als zur Verbrennung der Kohle nötig, ist zu vermeiden, weil das Eisenoxyd mit steigender Temperatur beim Erhitzen schwer löslich wird; vollständige Verbrennung der Kohle ist auch nicht erforderlich, da deren Gegenwart später nicht schadet. Das rückständige Eisen, welches gröſstenteils Eisensesquioxyd ist, wird in Salzsäure unter Erwärmen zu Eisensesquichlorid gelöst, ein etwaiger Rückstand von Kohle kann durch Filtration getrennt werden, ihre Gegenwart beeinträchtigt jedoch nicht die Genauigkeit der weiteren Bestimmung. Da die nachfolgende Operation verlangt, daſs alles Eisen als Sesquichlorid vorhanden sei, muſs ein Gehalt an Dichlorid auch in ersteres übergeführt werden, was durch Zusatz von einigen Kristallen Kaliumchromat geschieht.

$$2CrO_4K_2 + 16ClH = Cr_2Cl_6 + 4ClK + 8OH_2 + 6Cl$$
$$\text{und } 6FeCl_2 + 6Cl = 3Fe_2Cl_6.$$

Das aus Chromat und Salzsäure sich entwickelnde Chlor chloriert das Dichlorid zu Sesquichlorid. Durch Kochen muſs alles Chlor vollständig vertrieben werden. Ist nach einigem Kochen noch schwacher Chlorgeruch vorhanden, so kann man sicher sein, daſs alles Eisen in Sesquichlorid übergegangen ist, zum Überfluſs kann man einen kleinen Tropfen mit dem Glasstabe auf Porzellan setzen, daneben einen Tropfen von Ferrikaliumcyanid, welches frei von Ferrokaliumcyanid sein muſs; entsteht beim Zusammenflieſsen der beiden Tropfen keine blaue Zone von Berlinerblau, und ist auſserdem kein Chlorgeruch mehr vorhanden, so kann die Bestimmung beginnen. Man gibt die Lösung in eine Flasche von etwa 400 ccm mit gut schlieſsendem Glasstöpsel, setzt etwa 2 g Kaliumjodid zu, schlieſst sorgfältig, stellt etwa 1 Stunde bei gelinder Wärme beiseite, alsdann ist nach dem Vorgange

$$Fe_2Cl_6 + 2JK = 2FeCl_2 + 2ClK + 2J$$

eine Menge Jod frei geworden, die dem Chlor äquivalent ist, welches das Eisensesquichlorid mehr enthielt, als das Eisendichlorid, in welches es umgewandelt wurde.

Dieses ausgeschiedene Jod ist das Maſs für das Eisen, man kann dasselbe aber erst nach dem Erkalten messen, weil in der Wärme das Jod die Stärke nicht bläut. Jetzt läſst man in dieselbe Flasche, ohne umzufüllen, nach Zusatz von wenigen Tropfen Jodzinkstärke und möglichst viel Wasser $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung aus der Bürette zuflieſsen, bis die blaue Farbe eben verschwunden ist. Der Vorgang ist der, daſs das Jod das Thiosulfat in Tetrathionat überführt nach der Formel

$$2(S_2O_3Na_2) + 2J = S_4O_6Na_2 + 2JNa.$$

Die Normalthiosulfatlösung ist $^1/_{10}$ monovalent gestellt, entspricht also im Liter 12,7 Jod oder 3,55 Chlor, und weil Eisensesquichlorid 2 Jod, also 1 Eisen 1 Jod gibt, entspricht sie auch 5,6 Eisen oder 11,6 Ferrokarbonat CO_3Fe, oder 27,8 Ferrosulfat SO_4Fe, $7OH_2$. Wenn 1000 ccm $^1/_{10}$Thiosulfat 5,6 Eisen gleich sind, so sind 17 ccm, welche verbraucht werden müssen,

$$1000 : 5,6 = 17 : x$$
$$x = 0,0952$$

gleich 0,0952 Eisen. Setzt man in obige Gleichung die Werte für Ferrokarbonat oder Ferrosulfat, so erhält man 0,1972 g Ferrokarbonat oder 0,4726 g Ferrosulfat. Von letzterem wurde in Wirklichkeit 0,5 g zum Versuche genommen, da zu 100 Tln. Präparat 50 Tle. Ferrosulfat verwendet wurden, es ist also ein Verlust von 50 auf $47^1/_4$ gestattet. Verbraucht man mehr oder weniger, so genügt es, in obiger Gleichung statt der 17 ccm die gefundene Zahl zu setzen oder, da 1 ccm gleich ist 0,0056 g Eisen, die gefundene Zahl hiermit zu multiplizieren, um das Gewicht des Eisens zu erhalten. Zur Berechnung auf Prozente genügt es, die gefundene Menge Eisen, in unserm Falle 0,0952 auf die angewendete Menge Substanz 1 g nach der Gleichung

$$1 : 0,0952 = 100 : x$$

zu verrechnen, wobei 9,52% herauskäme.

Ferrum jodatum.

Eisenjodür.

($J_2Fe = 310$)

Der Eisengehalt kann wie bei Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Kochen mit Salzsäure und einigen Kristallen Kaliumchromat, Eingiefsen in eine 400ccm-Stöpselflasche, Zugeben von 2 g Kaliumjodid, nach einstündigem Stehen in gelinder Wärme, nach Zusatz von etwas Jodzinkstärke mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden.

1 At. gefundenes Jod entspricht 1 At. Eisen, oder 1 Mol. Eisenjodür $J_2Fe = 310$.

Nach der Bereitungsweise enthält die Flüssigkeit, abgesehen vom Waschwasser, welches zum Auswaschen des Filters vorgeschrieben ist, ungefähr in 200 Tln. 100 Tle. Eisenjodür. Würde man 1 g der Lösung, welche 0,5 g Eisenjodür enthält, zur Bestimmung davon nehmen, so müfste man, da 1000 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung 31 g Eisenjodür entsprechen, 16,13 ccm verbrauchen.

Soll noch Jodbestimmung folgen, so kann dieselbe nach der Destillation mit Eisensesquichlorid, wie bei Kalium jodatum angegeben, ausgeführt werden.

Ferrum lacticum.

Ferrolaktat.

Durch Glühen wird Eisensesquioxyd mit mehr oder weniger niedrigen Oxyden zurückbleiben, welches genau wie bei Ferrum carbonicum saccharatum bestimmt werden kann.

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

Eisenzucker.

In 2 g des Präparates wird durch Glühen der Zucker zerstört u. s. w., wie bei Ferrum carbonicum saccharatum. Das Präparat enthält in 100 Tln. 30 Tle. Ferrichloridlösung. Letztere Lösung enthält nach Vorschrift 10% Eisen, also enthält das Präparat in 100 Tln. 3 Tle. Eisen. Hat man 2 g in Untersuchung genommen, so enthalten diese

$$100 : 3 = 2 : x$$

0,06 g Eisen. Nach vollständiger Durchführung der-

selben Manipulationen, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum, wird man demgemäſs

$$5{,}6 : 1000 = 0{,}06 : x$$

10,7 ccm 1/10 Normalthiosulfatlösung zur Bindung des Jodes gebrauchen; ist ein Minderverbrauch von 0,7 ccm gestattet, so entspricht dies 6,5% vom Eisen. Bewegt sich das verbrauchte Maſs Thiosulfatlösung nicht innerhalb dieser Grenzen, man habe z. B. 8,9 ccm verbraucht, so berechnet sich das Gewicht Eisen nach der Gleichung

$$1000 : 5{,}6 = 8{,}9 : x$$
$$x = 0{,}04984 \text{ g Eisen.}$$

Ferrum pulveratum.

Gepulvertes Eisen.

($Fe = 56$)

0,1 g desselben wird in einem Kölbchen mit Ventil nach Krönig mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Das Ventil besteht aus einem dickwandigen Stück Gummischlauch, welches einen Längsschnitt hat. Durch Verlängerung des Schnittes läſst sich das Ventil so adjustieren, daſs nach dem Schlieſsen des einen Endes mittels eines Stückes Glasstab es sich beim mäſsigen Hineinblasen öffnet, beim Saugen luftdicht schlieſst. Das Stück Gummi mit dem Glasstabe wird auf das Glasrohr gesetzt, welches durch den Gummistopfen führt, der zum Verschlusse des Kolbens dient. Durch diese Vorrichtung kann die durch Wasserstoff verdrängte Luft nicht wieder zu der Eisenlösuug und wird dadurch Oxydation vermieden.

Man wähle einen langhalsigen Kolben von ungefähr 100 ccm und lege ihn während des Lösens schief (Fig. 23, S. 92), damit die emporgespritzten Bläschen an der oberen Seite der inneren Wandung aufgefangen werden.

Nach vollständiger, wenn nötig durch Wärme beschleunigter Lösung wird der Inhalt in ein Becherglas

von ungefähr 500 ccm Wasser gegossen, das Kölbchen mehrere Male nachgespült, etwa 10 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, um das Kali und das Manganoxydul, welche durch den späteren Zusatz von Kaliumpermanganat auftreten, zu binden und aus der Bürette volum. Kaliumpermanganatlösung zufliefsen gelassen, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet. Der Vorgang läfst sich ausdrücken durch die Formel

$$10FeO + 2MnO_4K = 5Fe_2O_3 + 2MnO + OK_2.$$

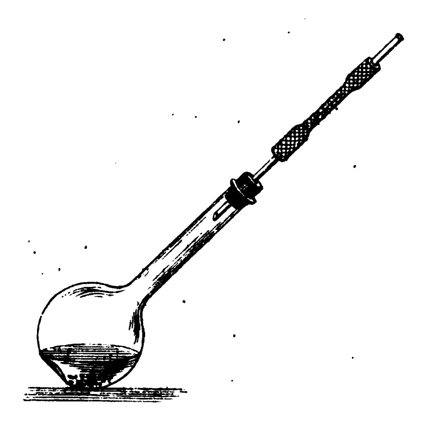


Fig. 28.

Das Manganmonoxyd und Kali werden von der Schwefelsäure aufgenommen.

Danach läfst sich berechnen, da die volum. Kaliumpermanganatlösung nicht monovalent gestellt ist, sondern 1 g im Liter enthält, wie viel Eisen 1 ccm entsprechen wird.

1 Mol. Permanganat ($MnO_4K = 158$) entspricht 5 At. Eisen ($5 \times 56 = 280$), so mufs nach der Gleichung

$$158 : 280 = 1 : x$$
$$x = 1,772$$

1 g Permanganat unsrer volum. Lösung, in 1000 ccm

gelöst, 1,772 g Eisen entsprechen, folglich entspricht 1 ccm 0,001 772 g Eisen. 55,5 ccm Permanganat, welche man auf 0,1 g Eisen verbrauchen soll, entsprechen $0{,}001\,772 \times 55{,}5 = 0{,}098\,346$; soviel Eisen würde man statt 0,1 wiederfinden, das Minus ist bedingt durch Kohlenstoff- etc. Gehalt und durch Verluste, wie solche mit jeder Operation verbunden sind.

Siehe auch die modifizierte Methode von ZIMMERMANN bei Ferrum sulfuricum.

Ferrum reductum.

Reduziertes Eisen.

(Fe = 56)

In dem Präparate des Handels sind oft wesentliche Mengen von Eisenoxyd oder auch Eisenoxyduloxyd enthalten, und weil dessen medizinischer Wert allein durch den Gehalt an metallischem Eisen bedingt ist, bestand beim Mangel einer exakten Bestimmungsmethode des Eisens neben dessen Oxyden, eine völlige Unsicherheit bezüglich der Beurteilung des Präparates.

Erst in den letzten Jahren sind zwei Methoden bekannt geworden, welche zuverlässige Resultate geben, die eine, von VULPIUS herrührend, beruht auf der Fällbarkeit von Kupfer durch metallisches Eisen aus Kupfersulfatlösung, nach der andern, von O. WILNER, geht das metallische Eisen durch Quecksilberdichlorid in Lösung, die Oxyde des Eisens nicht. Das Quecksilberchlorid ist also dem Eisen gegenüber nur Träger des Chlors, welches das Eisen in neutraler Lösung zu Eisendichlorid (Eisenchlorür) chloriert. In alkalischer Lösung nimmt das Eisen bis zur Eisensesquichloridbildung Chlor auf. Die letztere Methode ist mit Rücksicht auf die leichtere Ausführbarkeit von der Pharmakopoe adoptiert worden. POLECK hat dieselbe einer experimentellen Kritik unterworfen und ihre Zuverlässigkeit bestätigt. Bei 9 Handelssorten von Ferrum pulveratum, von

POLECK nach dieser Methode untersucht, wurde der Gehalt an metallischem Eisen zwischen 52,8 und 92,69% schwankend gefunden.

Nach POLECK wird die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Untersuchung am besten in einem Kölbchen ausgeführt, welches bis zu einer Marke im Halse genau 100 ccm faſst und mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist, durch welchen man einen langsamen Kohlensäurestrom eintreten läſst. Der Inhalt des Kölbchens wird während 1 Stunde im Wasserbade digeriert und nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zur Marke gefüllt. Der Niederschlag, bestehend aus met. Quecksilber, Quecksilberchlorür und den neben dem metallischen Eisen vorhanden gewesenen Eisenoxyden, welche die Quecksilberlösung nicht beeinflussen, setzt sich gut ab. Selbst eine kleine opalisierende Trübung würde die Richtigkeit der Analyse nicht gefährden. Die Flüssigkeit enthält jetzt alles früher im metallischen Zustande vorhanden gewesene Eisen als Dichlorid (Eisenchlorür) gelöst, zu dessen Bestimmung 25 ccm ohne vorherige Filtration mittels einer Pipette herausgehoben und nach starker Verdünnung und starkem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure und Beobachtung der ZIMMERMANNschen Modifikation genau wie Ferrum sulfuricum (siehe dieses) behandelt und berechnet werden.

1 ccm volumetrischer Permanganatlösung entspricht 0,001 772 g metallischem Eisen.

Ferrum sulfuricum.

Ferrosulfat.

($SO_4Fe, 7OH_2 = 278$)

Die Lösung des Salzes wird zur Bestimmung des Eisengehaltes ebenso behandelt, wie das gelöste Ferrum pulveratum. Wir haben dort gesehen, daſs 1 ccm Permanganatlösung 0,001 765 g Eisen entspricht. Im

kristallisierten Ferrosulfat = 278 sind 56 Eisen, also sind in 0,5 g, die zur Untersuchung genommen wurden:

$$278 : 56 = 0{,}5 : x$$

0,1007 Eisen enthalten. Da ferner 0,001765 g Eisen 1 ccm Permanganatlösung verlangte, so sind zu 0,1007 g Eisen

$$0{,}001765 : 1 = 0{,}1007 : x$$

57 ccm Permanganat erforderlich.

Man kann auch, um bei weniger Verbrauch auf Prozente rechnen zu können, sagen:

1 Kaliumpermanganat MnO_4K = 158 g entspricht 5 kristallisiertem Ferrosulfat $SO_4Fe, 7OH_2 = 5 \times 278 = 1390$ g, folglich entspricht 1 g Kaliumpermanganat

$$158 : 1390 = 1 : x$$

8,797 g Ferrosulfat. Das 1 g Permanganat ist aber in 1000 ccm gelöst, es entspricht also 1 ccm dem tausendsten Teil, gleich 0,008797 und 57 ccm $57 \times 0{,}008797 = 0{,}5$ g. Da auch dieselbe Menge angewendet wurde, so wäre das Ferrosulfat 100prozentig. Hat man weniger Permanganat gebraucht, so wird man die nach obiger Rechnung gefundene Zahl nur durch die angewandte Substanz zu dividieren haben und das Resultat mit 100 zu multiplizieren, um die Prozente zu bekommen.

Modifikation von ZIMMERMANN.

Wenn eine zu bestimmende Eisenlösung freie Salzsäure oder Chloride enthält, so macht sich beim Zubringen von Permanganat sofort Chlorgeruch bemerkbar, und die Resultate der Analyse sind alsdann nicht mehr zuverlässig. ZIMMERMANN hat nun gefunden, dafs in einer Ferrochloridlösung (Eisenchlorür), selbst mit freier Salzsäure, sich nicht der geringste Geruch nach Chlor bemerkbar macht und die Resultate der Analyse scharf und befriedigend werden, wenn man der Eisenlösung ein Manganosalz, Manganosulfat oder Manganochlorid, zusetzt. Manganosulfat ist dem Chlorid vorzuziehen, weil es eine gröfsere Wirkung zeigt, aufserdem tritt nicht die gelbe Farbe des Eisensesquioxydes störend auf. Die Manganosulfatlösung wird durch Auflösen von 100 g des Salzes in 500 ccm Wasser dargestellt. 20 ccm dieser Lösung sind hinreichend, selbst bei Gegenwart von 50 ccm freier Salzsäure von 1,12 spez. Gew., die volumetrische Bestimmung einer Eisenlösung mittels Permanganat absolut genau zu machen.

Gelbes Blutlaugensalz

Enthält ein Präparat Ferrisulfat neben Ferrosulfat, und sollen beide bestimmt werden, so bestimmt man zuerst das Ferrosulfat mit Permanganatlösung, dann gibt man eine zweite Portion in



das Kölbchen, wie bei Ferrum pulveratum, und einige Stückchen eisenfreies (destilliertes) Zink und behandelt wie beim Auflösen des Ferrum pulveratum unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und bestimmt wieder mit Permanganatlösung; das Resultat der ersten Bestimmung von der zweiten abgezogen gibt das Ferrisulfat.

Das gelbe Blutlaugensalz verhält sich einer Permanganatlösung gegenüber wie eine Eisenoxydulverbindung, und kann dasselbe daher auch wie dieses gemessen werden. Nimmt man in die Formel statt des Permanganates nur dessen wirkenden Sauerstoff auf, so gestaltet sich dieselbe so

$$2(K_4Fe_2Cy_6) + O = K_6Fe_2Cy_{12} + OK_2$$

dafs, wie bei den andern Eisenoxydulverbindungen, aus 2 Mol. Ferrocyankalium 1 Mol. Ferricyankalium entsteht. Es gelten auch hier bezüglich der Ausführung dieselben Bestimmungen, starke Verdünnung, starke Ansäuerung etc., wie bei Ferrum pulveratum. Die bei Zusatz von Säure meistens entstehende weifse Trübung beeinträchtigt die Genauigkeit der Erkennung des Endpunktes nur wenig. Wir wissen aus der Umsetzungsformel bei Ferrum pulveratum, dafs 1 Mol. Permanganat $2^1/_2$ At. Sauerstoff abgeben wird, oder dafs 2 Mol. Permanganat 10 Mol. der Eisenoxydulverbindung entsprechen. Danach werden 158 Permanganat gleich sein $5 \times 424 = 2120$ $FeCy_6K_4, 3OH_2$ Ferrocyankalium, also 1 g Permanganat = 1000 ccm volum. Lösung entsprechen:

$$158 : 2120 = 1 : x$$

13,42 g Ferrocyankalium oder 1 ccm = 0,01342 g.

Rotes Blutlaugensalz. Das Ferricyankalium kann zu Ferrocyankalium desoxydiert und alsdann genau wie vorhin gemessen werden. Die Reduktion kann mit einer alkalischen Bleilösung

$$Fe_2Cy_{12}K_6 + PbO + OK_2 = 2FeCy_6K_4 + PbO_2$$

in der Siedhitze geschehen, es schlägt sich Bleidioxyd (Bleisuperoxyd) nieder, welches entfernt werden mufs, und wiederum, um Auswaschen zu umgehen, filtriert man von der Gesamtmenge, welche man auf ein bestimmtes Volum gebracht hatte, einen aliquoten Teil ab und bestimmt diesen nach starkem Ansäuren und starkem Verdünnen. Besser noch als durch Bleioxyd läfst sich die Reduktion mit Ferrosulfat vornehmen. Man macht die Lösung mit Kalilauge stark alkalisch, erhitzt dieselbe zum Sieden und läfst langsam eine konzentrierte Lösung von Ferrosulfat hineinfliefsen, bis der entstehende Niederschlag nicht wie anfänglich gelb ist von Eisenoxyd, sondern schwarz von Eisenoxyduloxyd, zuletzt von Eisenoxydul. Der Niederschlag wird durch Kochen immer dichter und leichter absetzbar. Um wiederum Auswaschen zu umgehen, was namentlich bei Eisenoxydniederschlägen grofse Schwierigkeit macht, nimmt man die Fällung in einem 300ccm-Kolben vor und filtriert nur 100 ccm zur

Untersuchung ab, welche man nach starkem Ansäuren mit Chamäleon mifst. Es kann natürlich kein Eisen von zugesetztem Ferrosulfat in Lösung sein, da dasselbe ja quantitativ durch das Kali gefällt war. Die Berechnung ergibt sich leicht aus der vorigen. 1 Ferricyankalium gibt 2 Ferrocyankalium. 5 Ferrocyankalium desoxydieren 1 Permanganat; es entspricht also 1 Mol. Permanganat $2^1/_2$ Mol. Ferricyankalium, oder 158 g entsprechen 1645 g, und hiernach ist 1 g oder 1000 ccm volum. Lösung gleich 10,41 g Ferricyankalium, oder 1 ccm Permanganat = 0,01041 g Ferricyankalium.

Ferrum sulfuricum siccum.

Entwässertes Ferrosulfat.

0,3 g des Präparates werden zur Bestimmung nach vollständiger Lösung ebenso behandelt, wie das Ferrum pulveratum nach dessen Lösung.

Um den Prozentgehalt an wasserfreiem Ferrosulfat und an Wasser zu berechnen, mufs man zuerst wissen, wieviel wasserfreies Sulfat 1 g Permanganat entspricht.

1 Mol. Kaliumpermanganat $MnO_4K = 158$ entspricht 5 Mol. wasserfreiem Ferrosulfat SO_4Fe, $5 \times 152 = 760$, mithin

$$158 : 760 = 1 : x$$
$$x = 4{,}81$$

entspricht 1 g oder 1000 ccm Permanganat 4,81 g wasserfreiem Ferrosulfat, und 1 ccm entspricht 0,00481. Hat man bei der Untersuchung 51,5 ccm Permanganat gebraucht, so zeigen diese $51{,}5 \times 0{,}00481 = 0{,}2473$ g wasserfreies Sulfat an.

Wenn 0,3 g Präparat 0,2473 wasserfreies Ferrosulfat enthält, so sind

$$0{,}03 : 0{,}2473 = 100 : x$$

in 100 Tln. 82,4 Tle. Das entwässerte Präparat enthielt also noch 17,6% Wasser, und bei Verbrauch von 52,5 ccm Permanganat 15,8% Wasser.

Hydrargyrum bichloratum.

Quecksilberchlorid.

$(HgCl_2 = 270)$

Das Quecksilber kann gemessen werden auf Grund der Eigenschaft seines Bichlorides, die Hälfte des Chlors an eine Ferrooxyd-



verbindung abgeben zu können. Setzt man der Einfachheit wegen statt $HgCl_2$ in die Formel das gleichwertige HgO, so hat man

$$2HgO + 2FeO = Hg_2O + Fe_2O_3.$$

Man gibt 1 g Merkurichlorid in eine 300ccm-Meſsflasche, löst in Wasser und setzt 1,5—2 g kristallisiertes Ferrosulfat hinzu; wenn alles gelöst ist, wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, zugestopft und stark geschüttelt. Alsdann wird konzentrierte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Das anfänglich noch vorhandene schwarze Eisenoxyduloxyd löst sich auf und das schwarze Quecksilberoxydul verwandelt sich allmählich in weiſses ungelöst bleibendes Merkurochlorid. Jetzt füllt man bis zur Marke und filtriert nach dem Umschütteln in einen 100 ccm-Meſskolben bis zur Marke ab. Man gibt die 100 ccm Filtrat in eine gutschlieſsende Flasche von ungefähr 200 ccm Inhalt, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum, und setzt ungefähr 0,5 g Kaliumjodid zu, verschlieſst und stellt 1 Stunde bei gelinder Wärme beiseite. Nach dem Vorgang

$$Fe_2Cl_6 + 2JK = 2FeCl_2 + 2ClK + 2J$$

wird das Eisensesquichlorid Jod frei gemacht haben, welches nach Zusatz von Jodzinkstärke als Indikator in der Flasche ohne umzufüllen mit $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung gemessen wird, genau nach dem Vorgang, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum, mit dem Bemerken, daſs die Anzahl Kubikcentimeter in der Berechnung mit 3 multipliziert werden müssen, da nur der dritte Teil der Substanz zur Bestimmung gekommen ist. Nach den chemischen Umsetzungsformeln beansprucht 1 Hg auch 1 Fe, und ferner 1 Fe 1 J, also ist auch 1 J gleichwertig 1 $HgCl_2$, es entspricht daher 1 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung 0,027 g $HgCl_2$.

Nimmt man 1 g Quecksilberchlorid in Arbeit, so wird man zuletzt 37,03 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung gebrauchen, wenn das Präparat chemisch rein ist. So vielfach die Manipulationen sind, welche vorgenommen wurden, so ist die Berechnung dennoch einfach.

Hydrargyrum chloratum.

Quecksilberchlorür.

$$(Hg_2Cl_2 = 470)$$

Die Verbindung geht nach Zusatz von Salpetersäure und Salzsäure und Abdampfen zur Trockne in Hydrargyrum bichloratum über und kann wie dieses bestimmt werden.

Es entspricht dann jeder Kubikcentimeter $^1/_{10}$Thiosulfatlösung, der zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes verbraucht wurde, 0,0235 g Hg_2Cl_2.

Jodum.

Jod.

($J = 127$)

Die Bestimmungsweise des Jodes ist schon wiederholt besprochen worden, da viele Körper gemessen wurden in Form ihrer äquivalenten Menge Jod, so z. B. Ferrum carbonicum saccharatum, bei welcher auch die Methode ausreichend beschrieben ist.

Zur Untersuchung nehme man 0,2 g Jod, gebe, da es in Wasser wenig löslich ist, zur besseren Lösung ungefähr 0,5 g Kaliumjodid und 50 ccm Wasser zu. Nach erfolgter Lösung und nach Zusatz von etwas Stärkelösung lasse man 1/10Normalnatriumthiosulfatlösung zufliefsen, bis die blaue Farbe eben verschwunden ist.

Natriumthiosulfat Natriumtetrathionat

$$2(S_2O_3Na_2) + 2J = S_4O_6Na_2 + 2KJ$$

Die 1/10Thiosulfatlösung wird in 1 l 12,7 g Jod entsprechen, folglich 1 ccm = 0,0127 g. Man multipliziert also die Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter mit 0,0127, um das Gewicht Jod in der untersuchten Menge zu wissen. Das ausgerechnete Gewicht auf die angewandte Substanz als 100 bezogen gibt die Prozente. Verbrauchte man 15,5 ccm, so zeigt dies $15,5 \times 0,0127$ g Jod = 0,19685 g oder

$$0,2 : 0,19685 = 100 : x$$
$$x = 98,4\%$$

Wurden 15,7 ccm verbraucht, so entspricht dies 99,7 %.

Die Bestimmung des Jodes in Jodiden ist bei Kalium jodatum zu ersehen.

Kalium aceticum.

Kaliumacetat.

($C_2H_3KO_2 = 98$)

Die Essigsäure zeigt keine charakteristische Reaktion, wie z. B. die Karbolsäure, die Chromsäure, die Chlorsäure etc., auf welche eine volumetrische Bestimmung hätte gegründet werden

können, es ist daher nur möglich, sie aus ihrer Acidität, d. h. aus der Menge des in ihr enthaltenen durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs zu bestimmen. Befindet sie sich schon in einer solchen Verbindung, wie die vorliegende, so ist diese Bestimmung erst nach der Trennung der Verbindung möglich. Zur Isolierung der Essigsäure wird deren Flüchtigkeit benutzt.

Zu dem Zwecke bringt man die gewogene Probe in den bei Ammonium chloratum gezeichneten Destillierapparat, gibt eine stärkere, weniger flüchtige Säure, wozu sich Schwefelsäure eignet, hinzu, beschickt die Vorlage durch Eingiefsen durch das Perlenrohr mit Normalkali zur Absorption der Dämpfe der Essigsäure und destilliert bis fast zur Trockne; um sicher alle Säure überzutreiben, kann man nach einigem Abkühlen nochmals heifses Wasser nachgeben und nochmals destillieren. Ein grofser Überschufs von Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil dieselbe zersetzend auf die Essigsäure wirken kann. Zu 1 Mol. Kaliumacetat = 98 genügt genau gerechnet $^1/_2$ Mol. der 2basischen Schwefelsäure, also $^{98}/_2 = 49$, um neutrales Kaliumsulfat zu bilden, und gleiches Gewicht um Kaliumbisulfat zu bilden. Das Acidum sulfuricum dilutum enthält $^1/_6$ seines Gewichts an Schwefelsäure, würde man demnach auf je 1 g zu untersuchenden Kaliumacetates 6 ccm verdünnte Schwefelsäure zugeben, so würde man selbst zur Bildung von Kaliumbisulfat noch einen Überschufs haben.

Wenn das Kaliumacetat nicht ganz rein ist, sondern Beimengungen enthält, welche in der Wärme von Schwefelsäure verkohlt werden, so kann Schwefligsäure auftreten, welche das vorgeschlagene Kali ebenfalls absorbieren würde und welche alsdann irrtümlich als Essigsäure in Rechnung käme. Zeigt sich Bräunung des Retorteninhalts, so unterbricht man dann und gibt nochmals Wasser zu und destilliert nochmals.

Um einen Anhaltspunkt betreffs der Menge des vorzuschlagenden Alkalis zu haben, bedenke man, dafs die Essigsäure aus 1 Mol. Kaliumacetat = 98 g 1000 ccm Normalkalilösung sättigen kann, es würden also rund gerechnet auf je 1 g Kaliumacetat 10 ccm Normalkalilösung genügen; man nehme aber etwas mehr, nämlich 15 ccm. Nach der Destillation ist alle Essigsäure im Destillate, und zwar an Kali gebunden neben einem Überschufs von Kali, der gemessen werden mufs, um den Teil, der durch Essigsäure gesättigt worden ist, zu erfahren. Man spült mit destilliertem Wasser das Perlenrohr rein, nimmt es ab, gibt einige Tropfen einer Indikatorlösung, Lakmus oder Phenolphtaleïn zu, läfst aus der Bürette Normalsalzsäure in die Vorlage, in welcher man ohne Umfüllung die Bestimmung vornimmt, bis zur völligen Bindung des ungesättigten Kalis einfliefsen. Da die volumetrischen Lösungen von Kali und Salzsäure gleiche Volumen gleichen Wert haben, zieht man das verbrauchte Volum Salzsäure direkt vom vorgeschlagenen Normalkali ab.

Hiernach würde man zu 3 g Kaliumacetat, welches der Untersuchung unterworfen werden soll, 18—20 ccm verdünnte Schwefelsäure geben und in die Vorlage genau gemessen 50 ccm Normalkalilösung. Nach der Destillation wird man 19,4 ccm Salzsäure zum Zurückmessen des überschüssigen Kalis verbrauchen, wenn das Kaliumacetat rein war, es bleiben mithin 50—19,4 = 30,6 ccm gesättigtes Kali. 1000 ccm Normalkali sättigen die Essigsäure von 98 g Kaliumacetat, folglich zeigen die 30,6 ccm 2,99 g statt der angewendeten 3 g an. Nach dieser Methode läfst sich die Essigsäure leicht und rasch in allen löslichen und unlöslichen Verbindungen, so z. B im Schweinfurter Grün, bestimmen.

Kalium bicarbonicum.

Kaliumbikarbonat.

$(CO_3KH = 100)$

Kohlensäure.

Dem Bikarbonat kann noch Monokarbonat beigemengt sein, weshalb eine Kohlensäurebestimmung zuweilen erwünscht sein kann. Man löst zu dem Zwecke etwa 1 g der Substanz genau gewogen in einem Kolben von 100—150 ccm in der Kälte in Wasser. Erwärmen ist zu vermeiden, weil das Bikarbonat schon bei 80° C. Kohlensäure entläfst. Man setzt nach dem vollständigen Lösen so viel Ammoniak zu, dafs auch noch das eine Wasserstoffatom des Bikarbonates durch Ammonium ersetzt wird, wozu 2 ccm Liquor Ammonii caustici

$$CO_3KH + NH_3 = CO_3K(NH_4)$$

vollkommen ausreichend sind.

Man setzt Calciumchlorid zu, um alle Kohlensäure in die unlösliche Form des Calciumkarbonates überzuführen, was sicher mit ungefähr 25 ccm Calciumchloridlösung geschieht.

$$CO_3K(NH_4) + CaCl_2 = CO_3Ca + ClK + ClNH_4.$$

Alsdann füllt man mit Wasser bis in den Hals des Kölbchens, um möglichst die Kohlensäure der Luft abzuhalten, und stellt den Kolben einige Zeit in siedendes Wasser. Ohne diese Erwärmung trübt sich das Filtrat wegen unvollständiger Fällung, auch wird dadurch der Niederschlag kristallinisch und besser filtrierbar. Baryumchlorid ist dem Calciumchlorid trotz der gröfseren Unlöslichkeit seines Karbonates nicht vorzuziehen, weil der Niederschlag so fein ist, dafs er leicht durchs Filter geht. Nach ½ Stunde, und nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, filtriert man durch ein kleines Faltenfilter möglichst rasch und wäscht aus; es ist dabei nicht nötig, dafs aller Niederschlag aus dem Kölbchen herausgebracht wird, es genügt, dafs er durch Dekantation ausgewaschen ist. Nun gibt man den Niederschlag samt Filter in das Kölbchen zurück und setzt genau 30 ccm Normalsalzsäure zu. Nach vollständiger Lösung füllt man bis

zu ²/₃ mit Wasser, setzt etwas Phenolphtaleïn zu und läfst aus der Bürette vorsichtig Normalkali zufliefsen, bis die rote Färbung nach dem Umschütteln nicht mehr verschwindet. Die umherschwimmenden Papierfasern sind der Erkennung dieses Punktes nicht hinderlich.

Weil die verbrauchten Kubikcentimeter Normalkali das Mafs der zuviel zugesetzten Salzsäure sind, und gleiche Volumina äquivalent sind, so zieht man dieselben direkt von den 30 ccm Normalsalzsäure ab, der Rest hat gedient, das Calciumkarbonat zu lösen. Angenommen, man habe 10 ccm Normalkali verbraucht, so hat das Calciumkarbonat 30—10 = 20 ccm Normalsalzsäure gesättigt. Wir sehen aus der Formel, dafs 2 Salzsäure uns 1 Calciumkarbonat, oder auch, da aus 1 Kaliumbikarbonat 1 Calciumkarbonat entstanden ist, uns 1 Kaliumbikarbonat anzeigen, und da 1000 ccm nur 1 ClH, d. h. 36,5 g enthält, so müssen diese $\frac{100}{2} = 50$ g Kaliumbikarbonat sättigen, folglich sättigen 20 ccm Normalsalzsäure 1 g, also soviel, wie in Arbeit genommen wurde, folglich ist es rein.

Alkali. Will man den Alkaligehalt bestimmen, so lasse man nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïn so lange Säure zufliefsen, bis die blaue Farbe eben verschwindet. Die Berechnung ist einfach, wenn man nur berücksichtigt, dafs die Normalsalzsäure monovalent ist, d. h. 1 ccm neutralisiert 0,039 Kalium oder 0,047 Kaliumoxyd. Da das Bikarbonat in 1 g = 0,47 g Kaliumoxyd enthält, so wird man $\frac{0,47}{0,047} = 10$ ccm Salzsäure gebrauchen müssen; man kann auch sagen, das Bikarbonat enthält 1 Kalium, also entspricht 1 Salzsäure 1 Bikarbonat, oder 1 ccm Normalsalzsäure ist gleich $\frac{100}{1000} = 0,1$ g Bikarbonat, folglich müssen zu 1 g Substanz 10 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden.

Gebraucht man mehr, wie z. B., wenn das Bikarbonat noch Monokarbonat enthält, so braucht man nur die Zahl der nötig gewesenen Kubikcentimeter Salzsäure mit 0,047 zu multiplizieren, um das Gewicht Kaliumoxyd der Verbindung zu erfahren, welches sich dann ebenso leicht durch Multiplikation mit 100 und Division durch das Gewicht der in Untersuchung genommenen Substanz in Prozente umrechnen läfst.

Trennung von Monokarbonat. Ob das Bikarbonat auch Monokarbonat enthält, läfst sich schon aus den beiden obigen Bestimmungen ersehen. Das Kaliumbikarbonat enthält 2 Valenzen Kohlensäure, welche als Calciumkarbonat mit Normalsalzsäure zur Messung kamen, und 1 Valenz Kalium, welche bei der direkten Bestimmung des Alkaligehaltes, also in der unveränderten ursprünglichen Substanz ebenfalls mit Normalsalzsäure gefunden wurde. Hat man daher im ersten Falle doppelt so viel Normalsalzsäure verbraucht, als

im letzteren Falle, so ist alles Kalium als Bikarbonat vorhanden, hat man gleichviel verbraucht, so ist kein Bikarbonat, sondern nur Monokarbonat vorhanden, und in dem Maſse, als man im ersteren Falle mehr Säure verbraucht, wird die Substanz reicher an Bikarbonat sein, so daſs man die Prozente beider auf die Weise berechnen kann, daſs man jeden Kubikcentimeter, der in der ersten Bestimmung mehr verbraucht ist, als in der letzten, multipliziert mit 100, dem Mol.-Gew. des Bikarbonates, und jeden Kubikcentimeter, der noch an der doppelten Menge der zweiten Bestimmung fehlt, multipliziert mit 138, dem Mol.-Gew. des Monokarbonates, so ergibt sich das Verhältnis beider.

Angenommen, man habe 15 ccm Normalsalzsäure zur Lösung des Calciumkarbonates verbraucht und 10 ccm Normalsalzsäure zur Sättigung der ursprünglichen Substanz, so haben wir 15—10 = 5, multipliziert mit 100, dem Mol.-Gew. des Bikarbonates, = 500, anderseits fehlen noch 5 bis zu der doppelten Menge von 10 oder 20 — 15 = 5, multipliziert mit 138, dem Mol.-Gew. des Monokarbonates, = 690, so geben die Zahlen 500 und 690 das Verhältnis, und setzt man beide addiert 500 + 690 = 1190 als 100, so ergibt sich nach den Gleichungen das Prozentverhältnis beider

$$1190 : 100 = 500 : x$$
$$x = 42{,}02\,\% \text{ Bikarbonat}$$

und

$$1190 : 100 = 690 : x$$
$$x = 57{,}98\,\% \text{ Monokarbonat.}$$

Bei dieser prozentischen Berechnung ist das Gewicht der zur Untersuchng genommenen Substanz nicht in Betracht gekommen, es läſst sich mithin auf diese Weise ein Gemenge beider Karbonate bestimmen mit beliebiger Menge Substanz, deren Gewicht man nicht kennt, nur wird vorausgesetzt, daſs in beiden Bestimmungen gleichviel Substanz zur Anwendung komme, also z. B. zweimal dasselbe beliebige Volum einer beliebigen Lösung.

Bestimmung der Kohlensäure. Eine Bestimmung der Kohlensäure nach deren Entbindung und folgender Bindung, die namentlich bei unlöslichen Karbonaten passend Anwendung findet, und bei Gemengen, in welchen auf die beschriebene Methoden störend wirkende Körper gleichzeitig vorhanden sind, findet sich bei Calcium carbonicum praecipitatum.

Kalium bichromicum.

Kaliumbichromat.

$(CrO_4KH = 156{,}5)$

Als äquival. Jod. Die Chromsäure gibt leicht so viel Sauerstoff ab, als 6 At. Jod äquivalent sind.

$$2CrO_4H_2 + 6JK + 12ClH = Cr_2Cl_6 + 6ClK + 8OH_2 + 6J.$$

2 Chromsaure haben 6 Jod, also 1 Chromsäure hat 3 Jod frei gemacht. Das ausgeschiedene Jod ist das Mafs der Chromsäure.

Man gibt das zu untersuchende Bichromat in eine ungefähr 300ccm-Stöpselflasche, setzt ungefähr 1,5 g Kaliumjodid oder 15 ccm Kaliumjodidlösung und einen Überschufs von Salzsäure (ungefähr 5—10 ccm Acidum hydrochloricum dilutum) zu, füllt mit Wasser bis ungefähr auf die Hälfte des Inhalts, verschliefst luftdicht und digeriert einige Stunden bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten läfst man aus der Bürette direkt in die Flasche nach vorherigem Zusatze von etwas Jodzinkstärke $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung fliefsen, bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Angenommen, man habe 0,3 g Kaliumbichromat untersucht, so bedenke man, dafs 1 Jod durch $\frac{156,5}{3} = 52,16$ g Bichromat frei wurde. Da die Thiosulfatlösung aber $^1/_{10}$normal ist, werden also 5,216 Bichromat 1000 ccm $^1/_{10}$Normaljodlösung oder auch ebenso viel Normalnatriumthiosulfatlösung, welche zur Messung des Jodes dienen, entsprechen und nach der Rechnung

$$5,216 : 1000 = 0,3 : x$$
$$x = 57,5$$

werden die 0,3 g untersuchter Substanz 57,5 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung verlangen. Bei mehr oder weniger Verbrauch multipliziere man die Zahl Kubikcentimeter Thiosulfatlösung mit 0,005216, um das Gewicht Bichromat der untersuchten Substanz zu erfahren.

Als Rest der Ferrolösung. Die Chromsäure oder das Chromat werden mit Normalferrolösung und Salzsäure versetzt. Hält man sich Normalferrolösung nicht vorrätig, so wendet man beliebige Lösung an, deren Gehalt man jedoch mit bekannter, z. B. volumetrischer Permanganatlösung bestimmen mufs. Die Chromsäure wird bei ihrer augenblicklich erfolgenden Desoxydation zu Chromoxyd einen

$$2CrO_4H_2 + 6FeO = Cr_2O_3 + 2OH_2 + 3Fe_2O_3$$

entsprechenden Teil Eisenmonoxyd zu Sesquioxyd oxydieren, der unoxydiert gebliebene Teil Eisenmonoxyd wird mit Permanganat bestimmt. Die Bestimmungen des Eisens mit Permanganat sind bei Ferrum sulfuricum angeführt. Hat man auf diese Weise den nichtoxydierten Teil der Eisenlösung kennen gelernt, so ergibt sich der oxydierte leicht, weil die Gesamtmenge Eisen bekannt ist, durch einfache Subtraktion.

War die angewendete Eisenlösung normal, so nahmen 1000 ccm so viel Sauerstoff auf, als 1 At. H äquivalent ist, mithin entspricht die Lösung $^1/_3$ Mol. Chromsäure oder eines Chromates; weil, wie aus der chemischen Gleichung ersichtlich ist, 6 Eisenmonoxyd 2 Chromat zersetzen, mufs 1 Eisen, volumetrisch äquivalent 1 Wasserstoff, $^1/_3$ Chromat zersetzen. Jeder Kubik-

centimeter, welcher von einer Normaleisenlösung oxydiert gefunden wurde, entspricht mithin 0,05216 g Kaliumbichromat.

Nach der Destillation.

Es kann auch vorkommen, dafs die Bestimmung des Chroms in der ursprünglichen Substanz wegen vieler Beimengungen schwierig und deshalb nicht wünschenswert erscheint. Aus dem bei Kalium jodatum gezeichneten Destillierapparätchen läfst sich dann leicht eine dem Chrom, wenn es in der Form von Chromsäure vorhanden ist, volumetrisch äquivalente Menge Chlor aus demselben entwickeln,

$$2CrO_4H_2 + 12ClH = Cr_2Cl_6 + 8OH_2 + 6Cl,$$

welche in dem vorgeschlagenen Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod frei macht, deren Messung mittels bekannter Natriumthiosulfatlösung genaue Berechnung des Chroms zuläfst. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter $^1/_{10}$Thiosulfatlösung entspricht derselben Menge Jod, wie auch vorhin, als dasselbe ohne Destillation durch blofse Digestion frei gemacht wurde, also 0,005216 g Kaliumbichromat.

Chromgelb.

Das im Handel vorkommende Chromgelb ist Bleichromat, häufig aber durch andre Zusätze verfälscht. Wollte man den Gehalt an Bleichromat, der allein dessen Wert bedingt, bestimmen, so ist dies nach einer der vorhin angeführten Methoden möglich, es ist nur bei der Berechnung erforderlich, dafs statt des Wertes des Kaliumbichromates der des Bleichromates $CrO_4Pb = 323{,}5$ resp. dessen dritter Teil in Anrechnung gesetzt werde.

Chromeisenstein.

Der Chromgehalt des Chromeisensteins $Cr_2O_3, FeO = 225$ kann erst bestimmt werden, nachdem derselbe sehr feingepulvert mit Ätznatron im Silbertiegel längere Zeit unter Luftzutritt geschmolzen worden ist mit der Vorsicht, dafs die reduzierend wirkenden Flammengase nicht in den Tigel gelangen und der Luft den Zutritt nicht verwehren. Das Chrom oxydiert sich bei Gegenwart von Alkali und Sauerstoff der Luft zu Chromsäure, die nun nach einer der vorbeschriebenen Methoden untersucht werden kann.

Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser wird alles Eisen, weil Natron vorherrscht, ungelöst zurückbleiben, das Filtrat enthält alles Chrom als Natriumchromat, welches genau wie das Kaliumbichromat bestimmt werden kann. Bei beiden Methoden, als äquivalentes Jod oder als Rest der Ferrolösung, entspricht 1 ccm zur Messung des Jodes verbrauchtes $^1/_{10}$Thiosulfat $\frac{0{,}225}{3 \times 10}$ $= 0{,}0075$ g Cr_2O_3FeO, oder, weil die Lösung des Eisens nicht $^1/_{10}$, sondern normal angenommen wurde, entspricht diese $\frac{0{,}225}{3}$ $= 0{,}075$ g.

Kalium bromatum.

Kaliumbromid.

(BrK = 119)

Mit Silber.

Das Kaliumbromid wird wie die Chloride mit Silberlösung gemessen.

$$BrK + NO_3Ag = BrAg + NO_3K,$$

es wird also 1 Silber 1 Brom entsprechen, folglich 1000 ccm $^1/_{10}$Normal-Silbernitratlösung gleich sein 11,9 g Kaliumbromid und 1 ccm = 0,0119 g.

Die Manipulation ist genau dieselbe, wie bei Ammonium bromatum angegeben ist.

Zur Untersuchung sollen 10 ccm einer 3prozentigen Lösung genommen werden, das ist also 0,3 g scharf ausgetrockneter (bei 140—160° C.) Verbindung, welche $\frac{0,3}{0,0119} = 25,2$ ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung verlangen müssen, wenn die Verbindung rein ist. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung gleich ist 0,0119 g Kaliumbromid, so wird bei anders gefundenem Gehalte 0,0119 multipliziert mit der Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter der Silberlösung, um das Gewicht Kaliumbromid der untersuchten Substanz zu finden.

Indirekte Analyse.

Ein bestimmtes Gewicht Kaliumbromid wird wegen seines höheren Mol.-Gew. weniger Silberlösung zur vollständigen Fällung gebrauchen, als dasselbe Gewicht Kaliumchlorid. 1000 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung fällen 11,9 g Kaliumbromid oder 7,45 g Kaliumchlorid. Hiernach verlangt 0,5 g Kaliumbromid 42 ccm $^1/_{10}$Silberlösung und 0,5 g Kaliumchlorid 67,3 ccm $^1/_{10}$Silberlösung. Hätte man 0,5 Substanz in Untersuchung genommen, so würde man also, wenn dieselbe reines Kaliumbromid wäre, 42 ccm $^1/_{10}$Silberlösung zur vollständigen Ausfällung verbrauchen, bestände die Substanz aber aus reinem Kaliumchlorid, so wären dazu 67,3 ccm derselben Silberlösung erforderlich; in dem Maſse, als nun mehr Silberlösung als 42 ccm notwendig sind zur vollständigen Fällung, in demselben Maſse ist Chlor vorhanden. Angenommen, man habe auf die 0,5 g Substanz 48,2 ccm $^1/_{10}$Silberlösung verbraucht, so hat man folgende Rechnung:

Die ganze Differenz 67,08—42,01 = 25,07 entspräche einem Kaliumchloridgehalte von 100%, die gefundene Differenz 48,2—42,01 = 6,19, zeigt einen proportional kleinern Gehalt an:

$$25,07 : 6,19 = 100 : x$$
$$x = 24,69\,\% \text{ Kaliumchlorid.}$$

Substituiert man in obiger Berechnung die von der Pharmakopöe angenommenen Zahlen, 0,3 g Substanz und 25,6 ccm verbrauchte Silberlösung, so findet man einen Gehalt an Kaliumchlorid von rund gerechnet 2,5%, der unschädlich ist, und mit Rücksicht auf den bedeutend höheren Preis eines chemisch reinen Präparates gestattet ist.

Nach der Destillation als äquival. Jod.

Man kann auch das Brom aus dem bei Kalium jodatum gezeichneten Apparate mit einem Überschusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als freies Brom in Kaliumjodid in der Vorlage destillieren, woselbst es eine äquivalente Menge Jod frei macht, welche das Mafs des Broms ist. Die Bestimmung ist bei Jodum angeführt.

1 ccm verbrauchter 1/10 Normalthiosulfatlösung ist gleich 0,008 g Brom oder 0,0119 g Kaliumbromid.

Trennung von Brom und Jod.

Eine scharfe und leicht ausführbare Trennung des Broms vom Jod gründet sich auf die bei Kalium jodatum angeführte Behandlung mit einer Eisensesquiverbindung, d. h. mit einer Ferriverbindung, also Ferrichlorid (Eisensesquichlorid), Ferrisulfat, Eisenalaun etc. und Salzsäure. Nur dem Jodid gegenüber spaltet die Ferriverbindung Chlor ab, indem diese in eine Ferroverbindung übergeht, und das Chlor eine äquivalente Menge Jod frei macht; nicht so dem etwa mitanwesenden Bromid gegenüber, wodurch alles Jod in die Vorlage geht und alles Bromid, auch etwaiges Chlorid, unzersetzt zurückbleibt.

Mufs der Nachweis geführt werden, ob dem Bromide auch Chloride beigemengt sind, so ist dies durch die indirekte Analyse quantitativ zu erfahren.

Kalium carbonicum.

Kaliumkarbonat.

$(CO_3K_2 = 138)$

Zu 2 g der Verbindung in Wasser gelöst, mit etwas Phenolphtaleïn versetzt, müssen bis zur Wegnahme der roten Farbe 27,4 ccm Normalsalzsäure verbraucht werden.

$$CO_3K_2 + 2ClH = CO_2 + OH_2 + 2ClK.$$

Aus der Formel ersieht man, dafs 2 Mol. Salzsäure 1 Mol. Kaliumkarbonat entsprechen. Da aber 1000 ccm Normalsalzsäure 1 Mol. Salzsäure enthalten, so entsprechen sie $\frac{138}{2} = 69$ g oder 1 ccm $= 0,069$ g Kaliumkarbonat.

Die 2 g in Untersuchung genommene Substanz müssen $\frac{2}{0,069} = 28,9$ ccm Normalsalzsäure zur Neutralisation verbrauchen, wenn sie chemisch rein sind. Verbraucht man nur 27,4 ccm, so entsprechen diese $0,069 \times 27,4 = 1,89$ g Kaliumkarbonat, diese mit 100 multipliziert und durch die Substanz dividiert $\frac{1,89 \times 100}{2} = 95\%$.

Kaliumkarbonat und Ätzkali. Das Karbonat des Kaliums kann auch Ätzkali enthalten, dasselbe findet auch beim Natriumkarbonat zum Verdrufs der Sodafabrikanten statt, wenn die Zusammensetzung der rohen Schmelze nicht richtig gewählt ist, oder der Schmelzprozefs nicht richtig geleitet worden ist. Sollte ein diesbezügliches Präparat zur Untersuchung vorliegen, so wägt man etwa 5 g zur Untersuchung ab, löst in einem 200ccm-Kolben, füllt bis zur Marke, nimmt 100 ccm heraus, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïn zu und läfst aus der Bürette Normalsalzsäure so lange zufliefsen, bis die durch Alkalien bedingte rote Farbe des Phenolphtaleïns in die durch Säuren bedingte Farblosigkeit eben übergegangen ist, wie dies schon bei Aqua Calcariae gezeigt ist. Bei Anwendung von Lakmus statt Phenolphtaleïn zeigt der Übergang der blauen Farbe in Rot, also die violette Mischfarbe beider, die vollendete Sättigung des Alkalis an. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter Normalsalzsäure ist gleich 0,069 g Kaliumkarbonat, die auf 2,5 g Substanz verrechnet werden. Das zweite Hundert Kubikcentimeter versetzt man in einem 300ccm-Kolben mit einem Überschufs von Barymchlorid, durch welches alles Kaliumkarbonat in Kaliumchlorid übergeht und eine dem Atzkali äquivalente Menge Ätzbaryt frei wird, welche aber in Lösung bleibt und genau wie vorhin gemessen werden kann. Die Endwirkung des Zusatzes des Baryumchlorides ist also, dafs eine dem Kaliumkarbonat äquivalente Menge Alkalinität aus der Flüssigkeit verschwunden ist, und eine dem Ätzkali entsprechenge Menge derselben verblieben ist. Nachdem man also die Fällung im 300ccm-Kolben vorgenommen hat, füllt man bis zur Marke, schüttelt um und filtriert rasch, um Kohlensäureanziehung zu vermeiden, durch ein Faltenfilter 100 ccm oder 200 ccm ab und neutralisiert dieselben wiederum wie vorhin mit Normalsalzsäure. Jetzt entspricht jeder Kubikcentimeter Normalsalzsäure 0,056 g OKH Ätzkali, wobei jedoch bezüglich der Berechnung zu beachten ist, dafs von der zweiten Hälfte der Substanz 2,5 g nur $^1/_3$ resp. $^2/_3$ zur Untersuchung gekommen sind.

Auch hier sei, wie bei Kalium bicarbonicum noch auf eine Bestimmung der Kohlensäure bei Calcium carbonicum praecipitatum verwiesen.

Kalium carbonicum crudum.

Pottasche.

Untersuchung und Berechnung sind genau wie bei Kalium carbonicum. Man braucht nur in die Berechnung die veränderten Werte zu setzen, um zu finden, daſs 26 ccm Normalsalzsäure 89,7 % entsprechen.

Kalium chloricum.

Kaliumchlorat.

$(ClO_3K = 122,5)$

Die Bestimmung des Chlorsäuregehaltes des Chlorates kann erwünscht sein, wenn z. B. ein Gehalt an Kaliumchlorid etc. vermutet wird. Die Bestimmung geschieht genau wie die des Kalium bichromicum, indem man das Chlorat mit überschüssiger Salzsäure aus dem bei Kalium jodatum gezeichneten Destillierapparate in Kaliumjodidlösung destilliert. Nehmen wir in die Formel der Einfachheit wegen statt des Chlorates die gleichwirkende Chlorsäure, so haben wir

$$ClO_3H + 5ClH = 3OH_2 + 6Cl.$$

Das frei werdende Cl macht aus Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod frei, die das Maſs des Chlorates ist. 6Cl kommen zur Messung, die 1 Mol. Kaliumchlorat entsprechen

Da wir das Jod mit $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung messen, können wir auch das Jod unberücksichtigt lassen und gleich die Thiosulfatlösung in Rechnung ziehen. Wir sagen: 6 Liter $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung entsprechen $^1/_{10}$ Mol. Kaliumchlorat $\frac{122,5}{10}$ $= 12,25$ g. 1000 ccm entsprechen also $\frac{12,25}{6} = 2,0416$ g oder 1 ccm 0,0020416 g Kaliumchlorat. Hat man 0,1 g Kaliumchlorat zur Untersuchung genommen, so muſs man $\frac{0,1}{0,0020416} = 48,9$ ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung verbrauchen, wenn die Verbindung chemisch rein ist.

Die ganze Untersuchung endigt mit einer Jodbestimmung, und kann deshalb bezüglich der Ausführung dieser auf Jodum verwiesen werden.

Kalium jodatum.

Kaliumjodid.

$(JK = 166)$

Die Prüfungsmethode des Jodgehaltes, sowie die Erkennung einer Beimengung eines Chlorgehaltes gründet

sich auf die Unlöslichkeit des Silberjodides und die Löslichkeit des Silberchlorides in Ammoniak. Das Silberjodid verlangt 2560 Tle. Ammoniaklösung von 0,96 spez. Gew., um gelöst zu werden.

Es werden 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniak (Liquor Ammonii caustici) gelöst und 13 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung zugesetzt. Das Silberjodid wird, weil unlöslich in Ammoniak, ausfallen, und etwa entstandenes Silberchlorid, weil leicht löslich in Ammoniak, in Lösung bleiben.

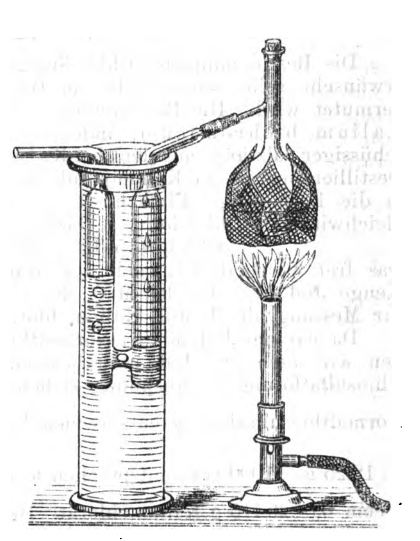


Fig 24.

Der Jodgehalt von $\frac{166}{10} = 16{,}6$ g Kaliumjodid wird von 1000 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung gefällt, folglich sind zu 0,2 g etwas mehr als 12 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung erforderlich. Werden 13 ccm zugesetzt, so sind diese jedenfalls mehr als ausreichend, alles Jod zu fällen. War aber ein Teil der gewogenen Substanz eine Chlorverbindung, so wird das Chlor in Form von Silberchlorid im Ammoniak gelöst sein und aus dem Filtrate nach dem Neutralisieren des Ammoniaks mittels Salpetersäure ausfallen. Weil das Silberjodid nicht ganz unlöslich in Ammoniak ist, wird auch etwas davon durch Salpetersäure, jedoch nur bis zu einer leichten Trübung, ausfallen. Zeigt sich eine stärkere Trübung, als dem geringen Lösungsgrade des Silberjodides in Ammoniak entspricht, so ist auf Anwesenheit von Chlor zu schliefsen.

Trennung durch Destillation.

Handelt es sich um einen gröfseren Chlorgehalt und Bestimmung desselben, sowie um eine Trennung des Jodes von Chlor und auch von Brom, so bedient man sich hierzu des beigezeichneten Apparates. Die ganze Bestimmung ist rasch, leicht und äufserst scharf auszuführen und gründet sich darauf, dafs Jodide durch Eisensesquichlorid oder irgend eine Eisenoxydverbindung und Salzsäure derart zerlegt werden, dafs das Jod frei wird. Die Chloride und Bromide bleiben unverändert.

In das Destillierkölbchen gibt man etwa 1 g Substanz, genau gewogen, dazu ungefähr 14—15 ccm Liquor Ferri sesquichlorati und ungefähr 10 ccm Acidum hydrochloricum dilut.; in die angefügte in Wasser kühl gehaltene U-förmige Vorlage bringt man so viel einer Lösung von Kaliumjodid, dafs 1 Schenkel zu ungefähr 1/8 damit gefüllt wird. Das Kölbchen schützt man vor dem Zerspringen durch Umlegen eines Drahtnetzes. Nun destilliert man mit der Vorsicht, dafs, wenn das Sieden beginnt, man gleich viel Dampf entwickelt, damit die ersten Portionen Jod sich nicht in dem noch kalten Hals verdichten und somit den weiteren Durchgang versperren können; sobald das Abzugsrohr warm geworden ist, mäfsigt man die Flamme und destilliert langsam, so lange Jod übergeht, was man an der Farbe der übergehenden Flüssigkeit erkennen kann. Nach dem Vorgange

$$Fe_2Cl_6 + 2JK = 2FeCl_2 + 2ClK + 2J$$

mufs jetzt alles Jod in der Vorlage sein, in welche Kaliumjodid vorgeschlagen wurde, um das übergegangene Jod zu lösen. Meistens, besonders wenn viel Jod in der Substanz enthalten ist, hat sich nach beendigter Destillation noch nicht alles Jod aufgelöst, durch einiges Hin- und Herschwenken ist dies jedoch bald erreicht.

Man entfernt jetzt das Destillierkölbchen, entleert die Vorlage in ein grofses Becherglas von 500—600 ccm, verdünnt und läfst aus der Bürette langsam 1/10 Normalthiosulfatlösung zufliefsen, bis die Flüssigkeit nur noch eben bemerkbar bräunlich gefärbt ist, alsdann setzt man Jodzinkstärke zu und läfst weiter Thiosulfatlösung tropfenweise zufliefsen, bis eben die blaue Farbe verschwunden ist. Man hat deshalb erst vor dem Zusatz der Stärke den gröfsten Teil des Jodes weggenommen, weil die Jodzinkstärke sich langsamer entfärbt auf Zusatz von Thiosulfat, wenn sie durch einen grofsen Überschufs von Jod sehr intensiv gefärbt war.

Die obige Formel ist blofs zur Veranschaulichung des chemischen Vorganges beigefügt, bei der Berechnung kommt dieselbe gar nicht in Betracht, weil das Jod selbst gemessen wird, völlig unabhängig davon, durch welchen Vorgang es frei gemacht wurde.

1000 ccm 1/10 Normalthiosulfatlösung binden $\frac{127}{10} = 12,7$ g Jod

oder das Jod von $\frac{166}{10} = 16,6$ g Kaliumjodid, daher wird 1 ccm entsprechen 0,0166 g Kaliumjodid, und 1 g Kaliumjodid, welches untersucht wurde, wird am Ende $\frac{1}{0,0166} = 60,2$ ccm $^1/_{10}$Thiosulfat verlangen, wenn das Kaliumjodid rein ist. Hat man weniger verbraucht, so multipliziert man die Zahl verbrauchter Kubikcentimeter mit 0,0166, um das Gewicht Kaliumjodid des Untersuchungsobjektes zu finden. Bleibt nach dieser Berechnung ein Rest, so kann dieser Kaliumchlorid sein, den man dadurch finden kann, dafs man zu einer zweiten Portion, auch von 1 g in Wasser gelöst, nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung aus der Bürette $^1/_{10}$Normalsilberlösung zufliefsen läfst, bis bräunliche Färbung eintritt, wie dies bei Argentum nitricum gezeigt ist. War das Kaliumjodid frei von Chlor, auch Brom, so mufs genau gleichviel $^1/_{10}$Normalsilberlösung als vorhin $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung verbraucht werden, da beide Flüssigkeiten volumetrisch äquivalent sind; ist mehr Silberlösung verbraucht worden, so rührt das daher, dafs im ersten Falle nur das Jod, im letzteren das Jod und vorhanden gewesenes Chlor gemessen wurde. Jeder Kubikcentimeter Silberlösung, der mehr verbraucht wurde, als Thiosulfatlösung, entspricht 0,00745 g Kaliumchlorid.

Als Merkuri-Kaliumjodid. Die auf dem Prinzip der Bildung von Quecksilberjodid—Kaliumjodid beruhenden Methoden zur Wertbestimmung des käuflichen Kaliumjodides (MAROZEAU, PERSONNE, KASPAR, SCHNEIDER) bedürfen noch sehr der Ausbildung, um zuverlässig zu sein.

Kalium nitricum.

Kaliumnitrat.

$(NO_3K = 101)$

Aus dem oxydierten Eisenvitriol. Der Salpetersäuregehalt läfst sich auf Grund der oxydierenden Wirkung gegenüber Ferroverbindungen bestimmen:

$$2NO_3H + 6FeO = 2NO + OH_2 + 3Fe_2O_3.$$

Das Eisensesquioxyd wird gemessen durch die Menge Jod, welche es frei machen kann.

$$Fe_2O_3 + 2JK = 2FeO + OK_2 + 2J.$$

In einen Kolben von ungefähr 100 ccm mit langem, engen Halse, damit nicht durch Spritzen Verlust entstehen kann, bringt man die Substanz, eine genügende Menge Eisenvitriol (frei von Sesquioxyd), wozu ungefähr das zehnfache Gewicht des Kaliumnitrates an kristallisiertem Eisenvitriol erforderlich ist, ein Überschufs ist unschädlich, und einen grofsen Überschufs von Salzsäure. Man erwärmt anfänglich gelinde, die Flüssigkeit färbt sich braun von gelöstem Stickoxyd, man steigert die Temperatur, wodurch das Stickoxyd ausgetrieben wird und entweicht. Ist keine Spur

bräunlicher Färbung, sondern nur mehr die gelbe Farbe des Eisensesquichlorides bemerkbar, so kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser ab, setzt Kaliumjodid zu, verschliefst und läfst einige Zeit zur Vollendung der Reaktion stehen; dann mifst man das Jod mit Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Jodzinkstärke bis zum Verschwinden der blauen Farbe, wie bei Jodum gezeigt ist. Nach kurzer Zeit pflegt wohl nochmals die blaue Farbe zum Vorschein zu kommen, eintretenden Falls mufs wieder Thiosulfat zugegeben werden.

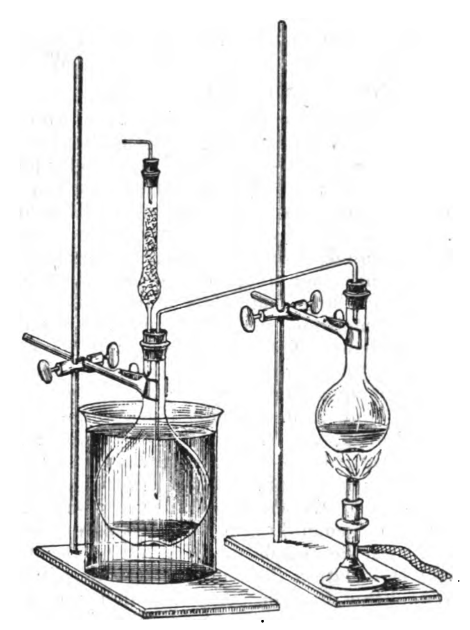


Fig. 25.

Die Reaktionen verlaufen quantitativ, aber dennoch ist die Bestimmung nur bei gewissen Vorsichtsmafsregeln genau; das Stickoxyd kann mit dem Sauerstoff der Luft Salpetersäure regenerieren, wodurch natürlich insofern ein Fehler entstehen würde, als die Salpetersäure zweimal gemessen wird. Die Luft vollständig auszuschliefsen, ist möglich, aber schwierig, jedenfalls wird ihr Zutritt vermindert durch Aufsetzen des bei Ferrum pulveratum erläuterten Ventils.

Nach den Formeln haben 2 Salpetersäure 3 Eisensesquioxyd gebildet, diese machen 6 Jod frei, folglich entspricht jedes Atom gefundenen Jodes $^1/_3$ Mol. Kaliumnitrat, oder 1000 ccm zur Bindung des Jodes verbrauchte $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung sind gleich $^1/_{30}$Kaliumnitrat $= \frac{101}{30} = 3{,}37$ g, und 1 ccm $= 0{,}00337$ g Kaliumnitrat. Würde man 0,2 g zur Untersuchung genommen haben, so müfste man $\frac{0{,}2}{0{,}00337} = 59{,}3$ ccm Thiosulfatlösung gebrauchen, wenn das Kaliumnitrat chemisch rein ist.

Als umgewandeltes Ammoniak. Eine genauere Methode beruht auf der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch naszierenden Wasserstoff.

$$NO_3H + 8H = NH_3 + 3OH_2.$$

Man gibt in einen ungefähr 100 ccm fassenden Kolben die Substanz, ungefähr 2 g, genau ausgewogen, granuliertes Zink, etwas Wasser und so viel Schwefelsäure, dafs keine oder nur schwache Gasentwickelung stattfindet. Es ist vorteilhaft, ein Platinblech oder einen Platinspatel einzulegen, um durch Kombination von Platin und Zink einen galvanischen Strom zu erregen. Der Wasserstoff wird anfänglich im Sinne obiger Gleichung verbraucht. Man setzt nach und nach tropfenweise Schwefelsäure zu, bis reichliche Gasentwickelung zeigt, dafs kein Wasserstoff mehr gebunden wird, was meistens nach 2 Stunden der Fall ist. Alsdann fügt man Kalilauge (Natronlauge schäumt stärker) zu, setzt den Stöpsel mit Leitungsrohr auf und destilliert das Ammoniak hinüber, was sicher quantitativ geschehen ist, wenn $^2/_5$ des Inhaltes abdestilliert sind. Zum Auffangen des Ammoniak fügt man einen gröfseren Kolben, von Wasser umgeben, an, dessen Stöpsel zwei Bohrungen trägt, die eine zur Aufnahme des Dampfleitungsrohres, die andre zur Aufnahme eines sog. Chlorcalciumrohres, welches aber nur mit groben Glassplittern gefüllt ist. In die Vorlage schlägt man genau 30 ccm Normalsalzsäure auf die Weise vor, dafs man dieselbe durch die Glassplitter einfliefsen läfst. Nach beendeter Destillation läfst man so viel destilliertes Wasser durch die Glassplitter fliefsen, dafs sie sicher rein gewaschen sind, nimmt die Vorlage ab, gibt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinein und läfst zum Zurückmessen der überschüssigen Säure Normalkali zufliefsen bis zum Rotwerden. Die verbrauchten Kubikcentimeter Kali zieht man, da gleiche Volumina gleichwertig sind, direkt von den 30 ccm Normalsalzsäure ab. Der sich ergebende Rest hat gedient, das Ammoniak zu binden. (Es sei noch bemerkt, dafs die Wasserstoffentwickelung auch mittels Zinkstaub, Eisenfeile und Kalilauge, auch durch 12—15% Natriumamalgam veranlafst werden kann.)

1 Kaliumnitrat hat 1 Ammoniak gebildet, und 1 Ammoniak wird von 1 Salzsäure neutralisiert, es entsprechen also 1000 ccm

Normalsalzsäure 101 g Kaliumnitrat. Hat man z. B 1,754 g Kaliumnitrat in Anwendung genommen, so verlangen diese

$$101 : 1000 = 1,754 : x$$
$$x = 17,3$$

17,3 ccm Normalsalzsäure zur Bindung des gebildeten Ammoniaks, man wird also, reine Substanz vorausgesetzt, 30—17,3 = 12,7 ccm Säure zu viel vorgeschlagen haben, die durch ebensoviel Normalkali zurückgemessen werden mufsten. Hat man mehr Kali verbraucht, ist mithin die Anzahl Kubikcentimeter neutralisierter Säure kleiner, so lege man der Berechnung die Thatsache zu Grunde, dafs jeder Kubikcentimeter neutralisierter vorgeschlagener Säure gleich ist 0,101 g Kaliumnitrat.

Aus dem äquivalenten Volum tickoxyd.

Eine weitere Bestimmungsmethode findet sich später bei Wasseranalyse.

Kalium permanganicum.

Kaliumpermanganat.

($MnO_4K = 158$)

Als äquival. Jod.

Die Permangansäure gibt mit Salzsäure Chlor, ist bei

$$MnO_4H + 7ClH = MnCl_2 + 4OH_2 + 5Cl$$

dieser Umsetzung Kaliumjodid zugegen, so macht das auftretende Chlor eine äquivalente Menge Jod frei, die gemessen die Übermangansäure oder auch das Kaliumpermanganat berechnen läfst.

Man gibt ungefähr 0,2 g Kaliumpermanganat, genau ausgewogen, in eine gut schliefsende Stöpselflasche von ungefähr 100 ccm, einen Überschufs von Salzsäure und ungefähr 12—15 ccm Kaliumjodidlösung, verschliefst und läfst ungefähr $^1/_2$ Stunde stehen. Alsdann gibt man Jodzinkstärke zu und läfst $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung zufliefsen bis zum Verschwinden der blauen Farbe, genau wie bei Jodum angegeben ist. 5 Jod oder 5 zu dessen Messung dienendes Natriumthiosulfat zeigen 1 Kaliumpermanganat 158 g an, folglich $^1/_{10}$Natriumthiosulfat oder 1000 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfat zeigen $\frac{158}{50} = 3,16$ g Kaliumpermanganat an, oder 1 ccm zeigt 0,00316 g an. Man wird mithin zu 0,2 g Kaliumpermanganat, wenn es rein ist, $\frac{0,2}{0,00316} = 63,3$ ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung verbrauchen.

Mit bekannter Ferrolösung.

Wir haben uns einer volumetrischen Permanganatlösung schon wiederholt bedient zur Messung verschiedener Untersuchungsobjekte. So kann man mittels derselben Ferroverbindungen, Oxalsäure, Kobalt etc. etc. bestimmen. Da alle volumetrischen Messungen auf einer bestimmten Relation zwischen dem zu messenden Körper und dem Körper, dessen man sich zu dieser Messung bedient, beruhen, so liegt es nahe, dafs man diese Re-

lation, vermittelst deren man aus dem letzteren auf den ersteren schliefst, auch benutzen kann, um aus dem ersteren auf den letzteren zu schliefsen. Alle Methoden sind natürlich nicht empfehlenswert, weil die zu Gebote stehende Auswahl in beiden Fällen eine gänzlich verschiedene ist, man wird diejenige Methode wählen, welche im gegebenen Falle ihre Vorzüge hat.

Zunächst hat das Permanganat schon zur Bestimmung von Ferroverbindungen gedient, und es kann diese Methode auch in umgekehrter Anwendung mit Vorteil benutzt werden. Man wird genau so verfahren, wie bei Ferrum pulveratum näher angegeben ist, auch in derselben Reihenfolge operieren müssen, nämlich das Permanganat, welches bestimmt werden soll, in die Bürette fassen, während die Eisenlösung vorgeschlagen wird; eine Umkehrung, wie es eigentlich sonst wohl einer volumetrischen Bestimmung entspräche, ist in diesem Falle nicht ausführbar, jedoch beeinträchtigt dieser Umstand die Anwendbarkeit in keiner Weise, es ist einzig dabei der unterscheidende Umstand zu beachten, dafs die Gesamtmenge des Permanganates gemessen und nach der Bestimmung aus dem verbrauchten Teile auf die Gesamtmenge der Lösung geschlossen wird. Hat man Normalferrolösung vorgeschlagen, so entspricht jeder Kubikcentimeter dieser Normallösung, da 5 Eisen 1 Permanganat entsprechen, $\frac{158}{5000} = 0,0316$.

Mit Oxalsäure. Mit Oxalsäure oder mit Oxalaten bei Gegenwart einer stärkeren Säure, welche, wie hierbei notwendig, die Oxalsäure frei macht, setzt sich das Permanganat so um

$$5C_2O_4H_2 + 2MnO_4K + 3SO_4H_2 = 2SO_4Mn + SO_4K_2 + 8OH_2 + 10CO_2$$

dafs sie aus 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Kohlensäure bildet und selbst in eine Manganoverbindung übergeht. Die Vollendung dieser Reaktion erkennt man wieder, wie bei allen Operationen mit Permanganat, daran, dafs das Bestehenbleiben der charakteristischen roten Farbe des Permanganates die Erschöpfung des andern Körpers erkennen läfst. Der Oxalsäure gegenüber, als dem einen Faktor, verläuft die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur etwas träger, als bei Ferroverbindungen; bei Unterstützung durch mäfsige Wärme, etwa 60—70° C., vollendet sich die Wirkung ebenso rasch. Die Oxalsäure darf nicht zu konzentriert sein, genau wie auch die Eisenlösung bei deren Bestimmung. Die beste Verdünnung ist die, dafs auf 400—500 ccm Lösung etwa soviel Permanganat verbraucht wird, als 20—25 ccm einer Normallösung entsprechen würde. Es mufs viel Schwefelsäure zugegeben werden, um das Kalium und das Mangan als Sulfate in Lösung zu halten. Gibt man, wie es leicht vorkommen kann, wenn man eine Approximativanalyse schon gemacht hat, bei der Wiederholung beinahe die ganze Menge Permanganat auf einmal zu so kann sich leicht die Flüssigkeit nicht mehr ganz auf-

hellen. Es ist daher ratsam, die Permanganatlösung in einem dünnen Strahle unter starkem Umrühren zufliefsen zu lassen. Dieser störende Umstand, welcher bei der Bestimmung mittels einer Ferrolösung noch häufiger einzutreten pflegt und deshalb durch allmähliches Zufliefsenlassen sorgsam vermieden werden mufs, macht meistens, wenn es einmal eingetreten ist, die Bestimmung unbrauchbar.

Zur Berechnung mufs notwendig wieder die chemische Gleichung zu Grunde gelegt werden. 2 Mol. Kaliumpermanganat haben 5 Mol. Oxalsäure angezeigt und umgekehrt. War demnach eine Normaloxalsäurelösung vorgeschlagen, d. h. eine solche, da Oxalsäure meistens als Säure gebraucht wird, welche $^1/_2$ Mol. der 2basischen Oxalsäure in 1000 ccm enthielt, so werden diese 1000 ccm $^1/_5$ Mol. Kaliumpermanganat = 31,6 g anzeigen, oder da unsre volum. Lösung $^1/_2$normal ist, sind 1000 ccm Permanganat gleich 15,8 oder 1 ccm = 0,0158 g. Die Gröfse der Wirkung der Oxalsäure ist in diesem Falle dieselbe, ob sie als Säure wirkt, oder ob sie zu Kohlensäure oxydiert wird. Als Beispiel angenommen, man habe 25 ccm $^1/_2$Normaloxalsäure vorgeschlagen, anderseits habe man 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser gelöst und beim Zufliefsenlassen von dieser zu der erwärmten und auf etwa 300—400 ccm verdünnten $^1/_2$Normaloxalsäure 39,5 ccm verbraucht, so sagen wir, 25 ccm $^1/_2$Normaloxalsäure zeigen uns $25 \times 0{,}0158 = 0{,}395$ g Permanganat an. Wenn in 39,5 ccm 0,395 g enthalten sind, so enthalten 100 ccm 1 g, so viel als angewendet wurde, folglich ist die Substanz rein.

Umgekehrt als Bestimmung der Oxalsäure.

Natürlich kann auch dieses Prinzip angewendet werden, mit einer bekannten Permanganatlösung eine unbekannte Oxalsäure zu bestimmen. Die kristallisierte Säure hat die Formel $C_2O_4H_2$, $2H_2O = 126$, bei 100° C. verliert sie das Kristallwasser und hat dann im wasserfreien Zustande die Formel $C_2O_4H_2 = 90$. Da wir gesehen haben, dafs 5 Mol. Oxalsäure = 630 von 2 Mol. Permanganat = 316 zersetzt werden, so entspricht 1 g oder 1000 ccm unsrer volumetrischen Permanganatlösung

$$316 : 630 = 1 : x$$

1,9937 g kristall. Oxalsäure. Wollte man bei der grofsen Verdünnung der volumetrischen Permanganatlösung auch nur 0,1 g Oxalsäure zur Untersuchung verwenden, so würden diese schon über 50 ccm Permanganatlösung verbrauchen, eine genaue Bestimmung ist demnach unmöglich. Man macht sich daher zweckmäfsig eine 10mal stärkere Lösung, nämlich 10 g in 1000 ccm, von welcher jetzt 1 ccm genau 0,019937 g kristallisierter Oxalsäure entsprechen wird. Selbst von diesem stärkeren Permanganat werden noch immer auf 1 g Oxalsäure 50,15 ccm verbraucht werden.

Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung, besonders den



Verdünnungsgrad und starkes Ansäuren der Oxalsäurelösung betreffend, sei auf obige Ausführung und auch auf das gleiche Verhältnisse erfordernde Ferrum sulfuricum verwiesen.

Kalium sulfuratum.

Schwefelleber.

($SK_2 = 110$)

Mit Arsenit. Obschon es wohl nie vorkommen wird, dafs das offizinelle Präparat quantitativ auf die Menge Schwefelwasserstoff, welche dasselbe entwickeln kann, untersucht werden mufs, so sei doch, als passend anschliefsend, ein Gang der Untersuchung beschrieben, der bei allen Schwefelverbindungen, deren Schwefelgehalt in die Form von Schwefelwasserstoff gebracht werden kann, und auch bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes anwendbar ist.

Angenommen, die zur Untersuchung abgewogene Schwefelleber habe 0,662 g betragen. In einen 300ccm-Kolben gebe man genau 50 ccm Liquor Kalii arsenicosi, welche mehr als ausreichend sind, allen Schwefel als gelbes Schwefelarsen nach unten folgender Formel zu fällen; dazu die gewogene Menge Schwefelleber in Wasser gelöst, schüttele tüchtig um und setze tropfenweise Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, worauf sogleich gelbes Schwefelarsen ausfallen wird. Man füllt darauf bis zur Marke, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen 100ccm-Kolben bis zur Marke, füllt in einen gröfseren Kolben um, spült nach und sättigt die freie Säure durch Zugeben von pulverförmigem Natriumbikarbonat, setzt Stärke (ein Stück weifse Oblade in einem Reagensrohr mit Wasser gekocht) zu und läfst so lange Jodlösung zufliefsen, bis dauernde Bläuung auftritt. Die verbrauchte $^1/_{10}$-Jodlösung ist das Mafs des mehr als zur Fällung des gelben Schwefelarsens nötig gewesenen Arsens. Zur Kontrolle kann man nochmals 100 ccm abfiltrieren und ebenso bestimmen.

Bei der Berechnung mufs man wissen, wie viel von der vorgeschlagenen Arsenigsäure dem verbrauchten Jod entspricht, um nach Abzug dieses Teiles zu erfahren, welche Menge zur Fällung des Schwefels in der Schwefelleber gedient hat. Man kann dies so machen, dafs man zu 10 ccm des Liquor Kalii arsenicosi, mit etwas Wasser verdünnt und Stärke zugesetzt, $^1/_{10}$Jodlösung bis zur dauernden Blaufärbung zufliefsen läfst. Aufserdem läfst sich auch die Wirkung der Jodlösung dem Kaliumarsenit gegenüber berechnen, weil der Gehalt beider Lösungen bekannt ist. Angenommen, man habe 6,93 ccm Jodlösung verbraucht; es entspricht nach dem Vorgang bei Liquor Kalii arsenicosi 1 ccm $^1/_{10}$Jodlösung 0,495 ccm offizineller Arsenitlösung,

folglich entsprechen die verbrauchten $6{,}93 \times 3 = 20{,}79$ ccm Jodlösung $20{,}79 \times 0{,}495 = 10{,}29$ ccm Arsenlösung. Diese von den vorgeschlagenen 50 ccm Arsenlösung abgezogen, bleiben noch 39,71 ccm Arsenlösung, welche mit der Schwefelleber in Reaktion getreten sind. Das Wirksame in der Schwefelleber ist das Kaliumsulfid. Nach der Formel

$$As_2O_3 + 3SK_2 = As_2S_3 + 3OK_2,$$

wobei der für die spätere Berechnung gleichgültige Zutritt von Wasser und Säure unberücksichtigt gelassen ist, treten 3 Kaliumsulfid $3 \times 110 = 330$ mit Arsenigsäure $= 198$ in Wechselwirkung. In 1 ccm Arsenitlösung ist, da dieselbe 1prozentig ist, 0,01 g As_2O_3. Diese entspricht

$$198 : 330 = 0{,}01 : x$$
$$x = 0{,}01666$$

0,01666 g Kaliumsulfid, folglich enthalten die oben gefundenen 39,71 ccm $39{,}71 \times 0{,}01666 = 0{,}6615$ g Kaliumsulfid, statt 0,662, welche angewendet wurde; die Substanz würde bei diesem Ergebnis als rein zu bezeichnen sein, die kleine Differenz zwischen der gefundenen und angewendeten Menge kommt selbst bei chemisch reiner Substanz daher, dafs bei der Berechnung die allzu langen Brüche abgekürzt wurden.

Diese Bestimmung mittels Arsenitlösung gibt, ebenso wie die Bestimmungen, bei welchen Chromatlösung zur Anwendung kommt, ein instruktives Beispiel der verschiedenen Wirkungsweise desselben Reagens.

Bei der Schwefelleberbestimmung wurde zuerst das Arsenit als Fällungsmittel gebraucht, dabei entsprach 1 Mol. As_2O_3 3 Mol. SK_2, es waren also 6 Valenzen ausgefallen; bei der späteren Zurückbestimmung des zuviel zugesetzten Arsenites mittels Jodlösung entsprach 1 Mol. As_2O_3 4 At. J, in diesem Falle hat das Arsenit 4 Valenzen aufgenommen. Es erhellt aus dieser Betrachtung die Notwendigkeit der Zugrundelegung der in Wirkung tretenden Umsetzungsformel, um richtige Resultate herauszurechnen.

Mit alkalischer Zinklösung.

In der Technik ist eine Bestimmung der Sulfide und des Schwefelwasserstoffes sehr gebräuchlich, welche auf der Fällung von Zink in ammoniakalischer Lösung durch Kaliumsulfid beruht. Eine Normalzinklösung, d. h eine solche, welche ½ At. Zink oder ½ Mol. Zinksulfat $\frac{SO_4Zn,\ 7OH_2 = 287}{2} = 143{,}5$ g mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt in 1000 ccm enthält, wird in die Bürette gefüllt, von dieser läfst man zu dem Sulfide, oder wenn Schwefelwasserstoff zur Untersuchung vorliegt, zu diesem mit etwas Kali versetzt, so lange zufliefsen, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Probetropfen auf Filtrierpapier neben einen Tropfen alkalische Bleilösung gesetzt, beim Ineinanderfliefsen keine schwarze Zone von gebildetem

Bleisulfid mehr bildet, als Beweis, dafs kein Sulfid mehr in Lösung ist; es ist wesentlich, dafs die Bleilösung zuerst aufgesetzt werde. Natürlich entspricht 1 ccm verbrauchter Zinklösung $\frac{110}{2000}$ $= 0{,}055$ g SK_2 oder 0,017 g SH_2.

Als äquival. Ferrochlorid.

Das Sulfid oder der Schwefelwasserstoff wird in einer gut schliefsenden Stöpselflasche mit überschüssiger beliebiger Ferrichloridlösung und überschüssiger Schwefelsäure zusammengebracht. Das Ferrichlorid gibt, wie bei der Bestimmung der Jodide, vgl. Kalium jodatum, Chlor an das mit dem Schwefel verbundene Metall, oder bei Schwefelwasserstoff an den Wasserstoff desselben ab

$$Fe_2Cl_6 + SK_2 = 2FeCl + 2ClK + S$$

und geht selbst in Ferrichlorid über, welches wie Ferrum pulveratum und Ferrum sulfuricum mit bekannter Permanganatlösung gemessen werden kann. Die Reaktion vollzieht sich namentlich gegen das Ende äufserst langsam, man mufs deshalb mindestens einige Stunden an einen warmen Ort hinstellen.

Das Ferrochlorid, welches zur Messung kommt, ist aus dem Ferrichlorid durch Abgabe von 2 Valenzen Chlor entstanden und nimmt auch genau ebensoviele Valenzen bei der Umsetzung mit Permanganat wieder auf. Es ist dadurch bei der Berechnung möglich, das Permanganat direkt auf die Schwefelleber zu beziehen, mit völliger Vernachlässigung des als Zwischenglied dienenden Eisens, also so, als ob das Permanganat direkt auf das Kaliumsulfid gewirkt hätte, indem wir sagen: 1 Mol. Permanganat $MnO_4K = 158$ gibt 5 Valenzen ab, entspricht also, da 1 Mol. Kaliumsulfid SK_2 2 Valenzen verlangt, $2^1/_2$ Mol. Kaliumsulfid $= 2^1/_2 \times 110 = 275{,}5$. Die volumetrische Lösung des Permanganates hat aber keine normale, sondern eine empirische Stärke, sie enthält nämlich 1 g in 1000 ccm. Danach haben wir die Gleichung

$$158 : 275{,}5 = 1 : x$$
$$x = 1{,}7436$$

gemäfs deren Ergebnis 1 g oder 1000 ccm Permanganat 1,7436 g Kaliumsulfid SK_2 anzeigen, und demzufolge 1 ccm volumetrische Permanganatlösung 0,0017436 g SK_2 anzeigt.

Zu sämtlichen angeführten Bestimmungen sei bemerkt, dafs, wie auch die Formeln erkennen lassen, nur das mit dem Schwefel verbundene Metall bestimmt wurde, ohne Unterschied, ob das Metall als Mono-, Bi- oder ein noch höheres Sulfid zugegen war. Bei den Monosulfiden läfst sich nach der Metallbestimmung mit Sicherheit der Schwefelgehalt berechnen, bei den Polysulfiden nicht.

Bei den in der Technik vorkommenden Bestimmungen dieser Art kommt es meistens allein auf den Metallgehalt an und sind

alsdann die Methoden natürlich anwendbar, ebenso leisten sie gute Dienste, wenn es darauf ankommt, nur denjenigen Schwefel zu bestimmen, der mittels einer Säure in die Form von Schwefelwasserstoff überzugehen vermag, und dieselbe Anwendbarkeit hat daher bei der oben besprochenen und berechneten Schwefelwasserstoffbestimmung statt. Nach den Mengenverhältnissen, welche die Vorschrift zur Darstellung des Kalium sulfuratum angibt, resultiert nicht das Monosulfid des Kaliums, sondern ein Polysulfid, es können daher die Methoden nur dazu dienen, denjenigen Teil der Schwefelleber zu finden, der dem Monosulfid entspricht, unabhängig von dem noch mehr damit verbundenen Schwefel.

Kalium sulfuricum.

Kaliumsulfat.

$(SO_4K_2 = 174)$

Mit beliebiger Bleinitratlösung.

Ungefähr 2 g des Sulfates, genau ausgewogen, werden in einem Becherkolben oder Becherglas von ungefähr 200 ccm gelöst und kochend bis zu einem Überschusse Bleinitratlösung zugegeben. Nach einigem Abkühlen wird der sich leicht absetzende Niederschlag von Bleisulfat durch Dekantation gewaschen. Kommt es auf möglichste Genauigkeit an, so benutzt man zur Dekantation, da das Bleisulfat spurenweise löslich ist, Wasser, welches durch Schütteln mit Bleisulfat gesättigt ist; besser noch setzt man der Flüssigkeit ¹/₄ ihres Volums Alkohol zu und wäscht auch mit ebenso verdünntem Alkohol aus, worin das Bleisulfat völlig unlöslich ist. Die dekantierte Flüssigkeit giefst man durch ein Filter. Ist auf diese Weise alles überschüssig zugesetzte Blei entfernt, so gibt man von dem Reagens Ammonium carbonicum (1 Ammoniumkarbonat, 3 Wasser, 1 Ammoniak) zu und digeriert etwa ¹/₂ Stunde in der Wärme, wodurch alles Blei in Bleikarbonat übergeht, und wäscht wieder durch Dekantation mit heifsem Wasser aus, giefst das dekantierte Waschwasser durch dasselbe Filter, auf welchem jetzt die aus dem vorigen Waschwasser zurückgehaltenen Teile Bleisulfat ebenfalls in Bleikarbonat übergeführt werden. Nachdem alles Ammonkarbonat ausgewaschen ist, läfst man 30 ccm Normalsalzsäure, besser Normalsalpetersäure zu dem dekantierten Bleikarbonat fliefsen und filtriert durch dasselbe Filter und wäscht aus, bis das Filtrat keine freie Säure mehr enthält. Bei Anwendung von Normalsalpetersäure wird sich alles lösen, bei Salzsäure jedoch Bleichlorid zurückbleiben, welches von aller anhaftenden Säure ausgewaschen worden ist.

In der jetzt resultierten filtrierten Flüssigkeit ist alle freie Salzsäure enthalten, die nicht zur Lösung des Bleikarbonates

Verwendung gefunden hat und welche gemesssen werden mufs. Zu dem Zwecke läfst man Normalkali zufliefsen. Das Ende der Reaktion wird erkannt, wenn das Kali eine beginnende weifse Trübung verursacht durch ausfallendes Bleihydroxyd, was auf schwarzer Unterlage sehr scharf bemerkt werden kann. Von dem Bleichlorid ist genügend viel in Lösung geblieben, um auf diese Weise das Ende der Reaktion anzuzeigen.

War das Gewicht der abgewogenen Substanz 2,175 g und hat man 5 ccm Normalkali verwendet, diese direkt, weil sie volumetrisch gleich stark sind, von den 30 ccm Normalsalzsäure abgezogen, ergibt sich als bleibender Rest 25 ccm, welcher zur Umwandlung des Bleikarbonates in Bleichlorid erforderlich war.

Alle Zwischenkörper, das Bleisulfat, das Bleikarbonat, die im Überschufs zugesetzte Salzsäure, lassen wir unberücksichtigt und ziehen nur in Betracht, dafs wir am Ende aller Reaktionen eine der Schwefelsäure äquivalente Menge Säure an Blei gebunden haben, und dafs diese Säure das Mafs für die Schwefelsäure resp. das Kaliumsulfat ist. 1000 ccm Normalsalzsäure entsprechen, da die Schwefelsäure bivalent ist, $^1/_2$ Kaliumsulfat $\frac{174}{2} = 87$, also entspricht 1 ccm Normalsäure 0,087 g Kaliumsulfat, und dem entsprechend der als Differenz der 30 ccm abzüglich der als überschüssig gefundenen 5 ccm resultierende Rest von 25 ccm Säure $= 25 \times 0{,}087 = 2{,}175$ g Kaliumsulfat. Bei einem solchem Resultat wäre das Untersuchungsobjekt chemisch rein gewesen. Hätte man beispielsweise statt 25 nur 23,8 ccm Säure verbraucht, so wäre der Gehalt an Kaliumsulfat $23{,}8 \times 0{,}087 = 2{,}0706$, diese in 2,175 g Substanz entspräche 95,2 %.

Mit beliebiger Bleilösung und Normalnatriumkarbonat.

Man kann auch, wie bei Aqua Plumbi gezeigt ist, das durch das zu untersuchende Kaliumsulfat gefällte Bleisulfat statt mit beliebigem Ammoniumkarbonat mit Normalnatriumkarbonat im Überschusse digerieren, wozu auf ungefähr 2 g Kaliumsulfat 30 ccm Normalnatriumkarbonat mehr als ausreichend sind. Eine dem Bleisulfat, und weil dieses dem Kaliumsulfat äquivalent ist, eine dem untersuchten Kaliumsulfat äquivalente Menge Natriumkarbonat ist in Natriumsulfat übergegangen und hat dadurch seine alkalische Reaktion verloren. Da volumetrische Natriumkarbonatlösung angewendet wurde, kennt man die Gesamtalkalinität, nach der Digestion ist soviel davon verschwunden, als der Schwefelsäure entspricht. Wird der nicht verschwundene Teil mit Normalsäure und Lakmus oder Phenolphataleïn als Indikator zurückgemessen, so bleibt, dieser vom Ganzen abgezogen, der Rest, der zur Umwandlung gedient hat. Man zieht also die verbrauchte Säure als volumetrisch gleichwertig direkt vom Natriumkarbonat ab, und vom bleibenden Rest entspricht jeder Kubikcentimeter 0,049 g Schwefelsäure SO_4H_2, oder 0,087 g Kaliumsulfat SO_4K_2.

Mit Normalbaryum.

Fällt man ein Sulfat mit Normalbaryumlösung und den Überschufs des Baryums mit überschüssigem Ammoniumkarbonat, so wird der Gesamtniederschlag alle Schwefelsäure als Baryumsulfat und alles überschüssige Baryum als Baryumkarbonat enthalten. Dieser Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit dem Filter in den Kolben zurückgebracht, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, alsdann Normalsalpetersäure im Überschufs, aber gemessen, zugegeben; das Baryumkarbonat löst sich auf, das ungelöst bleibende Baryumsulfat und das Papier des Filters sind der späteren Erkennung der Endreaktion nicht hinderlich. Wird nun der Überschufs der Salpetersäure, der nicht durch das Baryumkarbonat gebunden worden ist, mit Normalkali und einem Indikator zurückgemessen, so sind alle Daten zur Berechnung gegeben.

Alle angewandten Lösungen sind äquivalent in gleichen Volumen. Das verbrauchte Normalalkali wird von der zugesetzten Normalsalpetersäure direkt abgezogen, der Rest entspricht dem durch das Baryumkarbonat neutralisierten Teile der Normalsäure, dieser Rest direkt von der zugesetzten Normalbaryumlösung subtrahiert läfst allein den Teil, der durch die zu bestimmende Schwefelsäure gefällt worden ist, und von diesem entspricht 1 ccm = 0,049 g SO_4H_2 oder 0,087 g SO_4K_2.

Die Analyse ist auch ausführbar bei andern Sulfaten, z. B. Kupfersulfat, wenn die Lösung vorher zu diesem Zwecke passend vorbereitet wird. Fällt man vor dem Baryumzusatz alles aus, was mit Natriumkarbonat ausfallen kann, also z. B. Kupfer, Calcium, Magnesium etc., so kann auch später beim Ausfällen des überschüssigen Baryums mit Natriumkarbonat kein andres Karbonat mit fallen, was neutralisierend auf die zur Messung des Baryumkarbonates des Gesamtniederschlages zugefügte Normalsäure wirken kann. Man versetzt also mit beliebigem Natriumkarbonat im Überschufs und zwar, um Auswaschen des Niederschlages zu vermeiden, in einem 200ccm-Kolben, und filtriert 100 ccm ab, diese übersättigt man schwach mit Salzsäure und verfährt nun mit dieser Lösung wie vohin mit dem Kaliumsulfat.

Liquor Aluminii acetici.

Aluminiumacetat.

Wie bei Aluminium sulfuricum gesagt ist, kann die mit Aluminium verbundene Säure gemessen werden wie freie Säure. Das Molekulargewicht der Essigsäure C_2H_3O,OH ist 60, es neutralisieren daher 1000 ccm Normalalkali 60 g Essigsäure oder 1 ccm = 0,06 g.

9,2—9,8 ccm Normalkali, welche verbraucht werden sollen, entsprechen daher 9,2 (9,8) × 0,06 = 0,552 (0,588) g Essigsäure, diese in 10 g des Präparates enthalten, entspricht 5,52—5,88 % Essigsäure.

Die Essigsäure bildet mit Thonerde eine ganze Reihe von Salzen mit wechselnden Gehalten beider Komponenten; die obige Bestimmung, welche nur Aufschlufs über den Gehalt an Essigsäure gegeben hat, läfst deshalb nicht wie bei den konstant zusammengesetzten Verbindungen einen Schlufs auf die Menge Aluminium zu, deshalb schreibt die Pharmakopöe die gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiums durch Fällen desselben mit Ammoniak als Aluminiumhydroxyd noch besonders vor. Es ist aber auch möglich, das Aluminium volumetrisch zu bestimmen. Gibt man nämlich zu 10 g des Präparates nicht zu viel überschüssige unbekannte Schwefelsäure, und erhitzt im Wasserbade so lange, bis alle Essigsäure verdunstet ist, so resultiert zuletzt eine Lösung von Aluminiumsulfat und freie Schwefelsäure; diese Lösung behandelt man, wie bei Aluminium sulfuricum ausführlich erklärt ist, zunächst mit Baryumchlorid zur Umwandlung des Sulfates in Chlorid, aus dem Grunde, weil sich das Sulfat nicht messen läfst ohne fürchten zu müssen, dafs basische Verbindungen fallen, welcher Umstand das Resultat beeinträchtigen würde. Das entstandene Baryumsulfat mufs abfiltriert werden; um das Auswaschen zu umgehen fällt man, wie schon wiederholt in ähnlichen Fällen angeführt ist, in einem 200ccm-Kolben in der Siedhitze, läfst erkalten, füllt bis zur Marke, filtriert 100 ccm ab und multipliziert das Endresultat natürlich mit 2, weil nur die Hälfte der gewogenen Substanz zur Messung kam. Das Filtrat enthält jetzt Aluminiumchlorid mit freier Salzsäure. Läfst man jetzt Normalkali zuflieſsen, so wird so lange kein weifses Aluminiumhydroxyd, auf schwarzer Unterlage scharf erkennbar, ausfallen, als noch freie Salzsäure vorhanden ist; sobald solche nicht mehr das Kali sättigt, bemächtigt sich letzteres der

Salzsäure des Aluminiumchlorides und läfst Aluminiumhydroxyd fallen. Man kann auch hierzu beliebige Kalilösung tropfenweise bis zum Eintritt der Trübung verwenden, indes ist es bequemer die Normallösung zu nehmen, weil diese doch zur späteren Messung eingefüllt werden müfste. Ist dieser Punkt erreicht, so wird Phenolphtaleïn oder Lakmus zugesetzt und Kali weiter zufliefsen gelassen, nachdem man sich den jetzigen Anfangsstand der Bürette gemerkt hat, bis zu der, dem angewandten Indikator eigentümlichen Farbenänderung, welcher Übergang, wie bei Aluminium sulfuricum näher erklärt, deshalb erst nach völliger Bindung aller Schwefelsäure des Sulfates eintritt, weil das Sulfat sauer reagiert und infolgedessen gemessen werden kann wie freie Säure.

Das Kali entspricht in 100 ccm, wie auch bei Aluminium sulfuricum gesagt ist, $^1/_6$ Alumiumsulfat, welches 2 Al enthält, folglich entspricht es auch $^1/_6$ Aluminiumoxyd, welches ebensoviel Aluminium enthält, d. h. $\frac{Al_2O_3 = 102,8}{6} = 17,13$ g, oder 1 ccm Normalkali ist gleich 0,01713 g Aluminiumoxyd.

Mithin müssen zu 0,25—0,30 g Aluminiumoxyd, welche gefunden werden müsssen, $\frac{0,25\ (0,30)}{0,01713} = 14,6$—17,5 ccm Normalkali verbraucht werden.

Liquor Ammonii caustici.

Ammoniak.

($NH_3 = 17$)

Zu 4 g des Präparates lasse man nach vorherigem Zusatz von soviel Tropfen Phenolphtaleïn, dafs eine deutliche rote Färbung, oder bei Anwendung von Lakmus als Indikator, von soviel Tropfen bis eine hellblaue Färbung eintritt, im ersten Falle bis zur Entfärbung, im letztern Falle vom Übergang aus Blau in Rot,

Normalsalzsäure einfließen. 17 g Ammoniak NH_3 neutralisieren 1000 ccm Normalsalzsäure. 4 g Liquor Ammonii caustici enthalten 0,4 g Ammoniak, diese verlangen

$$17 : 1000 = 0,4 : x$$

23,5 ccm Normalsalzsäure, bis der Indikator Sättigung anzeigt, genau soviel wie vorgeschrieben. Im ganzen sind die Einzelheiten der Ausführung dieselben wie bei allen alkalisch reagierenden, vollkommen neutral reagierende Salze bildenden, durch Säuren meßbaren Körper, wie z. B. Kalium carbonicum, auf welches hiermit verwiesen wird. Nur sei der Umstand hervorgehoben, daß die flüchtige Natur des Körpers, namentlich wenn Lösungen stärkerer Konzentrationen zur Untersuchung vorliegen, einige Rücksichtnahme verdient; so darf die Lösung nicht zum Kochen erhitzt werden, bevor das Ammoniak gebunden ist. Enthält das Ammoniak auch etwas Kohlensäure, welche auf Lakmus, weniger auf Phenalphtaleïn, einen Einfluß übt, so muß dieselbe durch Kochen entfernt werden, was aber erst nach dem Neutralitätspunkte geschehen darf oder erst nach Übersättigung mit der Normalsalzsäure, in welchem Falle alsdann der Überschuß der Säure mit Normalkali zurückgemessen wird.

Dasselbe was bei Acidum hydrochloricum, Acidum nitricum, überhaupt bei allen flüchtigen Körpern gesagt ist bezüglich des Abwägens bestimmter Mengen, hat auch hier Geltung. Man wird also einem Verluste durch Verdunstung und einem schädlichen Einflusse auf die Wage vorbeugen durch Tarieren eines Becherglases, welches schon mehr als die zur Bindung des Ammoniaks nötige Anzahl Kubikcentimeter Normalsäure enthält, und nach dem Einfließenlassen in diese das Ammoniak wägen.

Eine andre Methode der Bestimmung mit bromierter Natriumhypochloridlösung, die sowohl auf freies als gebundenes Ammoniak Anwendung finden kann, ist bei Ammonium chloratum zu finden.

Die Bestimmung des Ammoniaks in Verbindungen ist ebenfalls bei Ammonium chloratum beschrieben.

Liquor Ferri acetici.

Ferriacetatlösung.

2 g des Präparates, 1 g Salzsäure und 20 ccm Wasser sollen mit 1 g Kaliumjodid eine Stunde in verschlossener Flasche erwärmt werden, es wird sich wie bei Ferrum carbonicum saccharatum eine bestimmte Menge Jod ausscheiden, die wie auch dort gemessen wird. Es ist selbstverständlich, dafs die Flasche so dicht schliefsen mufs, dafs kein Jod entweichen kann.

Das $^1/_{10}$Normalthiosulfat entspricht nach der a. a. O. gegebenen Formel in 1000 ccm einem Zehntel Atom Eisen. $\frac{56}{10} = 5{,}6$ g, folglich in 1 ccm $\frac{5{,}6}{1000} = 0{,}0056$ g Eisen und 17 (—18) ccm $= 0{,}0056 \times 17\ (18) = 0{,}0952$ (0,1008) g Eisen. Da diese Menge Eisen in 2 g des Präparates enthalten ist, so sind in 100

$$2 : 0{,}0952\ (0{,}1008) = 100 : x$$
$$x = 4{,}8\ (5{,}0)$$

4,8 bis 5% Eisen enthalten.

Liquor Ferri oxychlorati.

Flüssiges Eisenoxychlorid

soll 3,5% Eisen enthalten.

4—5 g des Präparates werden durch Kochen mit Salzsäure im Überschusse in Eisensesquichlorid verwandelt und zur Ausscheidung des Jodes ebenso behandelt wie Ferrum carbonicum saccharatum.

Angenommen, man habe 4 g in Untersuchung genommen und diese enthielten 3,5% Eisen, so macht das

$$100 : 3{,}5 = 4 : x$$
$$x = 0{,}14$$

0,14 g Eisen.

Da 1 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfat 0,0065 g Eisen entspricht, so verlangen die 0,14 g Eisen $\frac{0{,}14}{0{,}0065} = 21{,}5$ ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes.

Liquor Ferri sesquichlorati.

Eisenchloridlösung.

($Fe_2Cl_6 = 325$)

Die Bestimmungsmethode des Eisens in Form einer Ferriverbindung ist schon wiederholt angeführt und bei Ferrum carbonicum saccharatum ausführlich beschrieben, auch bezüglich der Berechnung ermittelt worden, dafs 1 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung zur Bindung des durch Ferrichlorid ausgeschiedenen Jodes gleich ist 0,0056 g Eisen.

Sind 2 g der Untersuchung unterworfen worden, und diese enthalten nach Vorschrift 10% = 0,2 g Eisen, so werden $\frac{0,2}{0,0056}$ = 35,7 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung zur Bindung des Jodes erforderlich sein.

Wollte man den Prozentgehalt von Ferrichlorid Fe_2Cl_6 beberechnen, so müfste die Anzahl verbrauchter $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung mit der einem Kubikcentimeter äquivalenten Menge Ferrichlorid, nämlich 0,01625 multipliziert werden, also würden $0,01625 \times 35,7 = 0,58$ g Fe_2Cl_6 gefunden sein, welche in 2 g Substanz enthalten sind, und dies entspricht

$$2 : 0,58 = 100 : x$$

29%.

Liquor Ferri sulfurici oxydati.

Ferrisulfatlösung.

Die Verbindung hat je nach den Bedingungen ihrer Darstellung verschiedene Zusammensetzung, bald enthält sie mehr, bald weniger Eisen. **Das normale Salz ist zu betrachten als** 3 Mol. Schwefelsäure, deren 6 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Eisen vertreten sind. Es könnte scheinen, als ob die Auffassung nicht stimme mit der für Ferrosulfat angenommenen Konstruktion, in welcher 1 Eisen nur 2 Wasserstoff ersetzt. Denkt man sich aber das Ferrosulfat verdoppelt, so dafs darin 2 At. Eisen enthalten sind, und nimmt das Eisen als 4wertig an, so verlieren die 2 Eisenatome im Ferrosulfat je 2 Valenzen zur gegenseitigen Bindung und im Ferrisulfat nur je eine Valenz. Wenn eine Dampfdichtebestimmung ohne Dissociation der Verbindung möglich wäre, müfste sie Aufschlufs darüber geben. Das normale Salz hat jedoch die Zusammensetzung $(SO_4)_3Fe_2 = 400$. Die Bestimmung des Eisengehaltes ist genau dieselbe, wie bei Liquor Ferri sesquichlorati, und die Einzelheiten der Ausführung bei Ferum carbonicum saccharatum zu ersehen.

Es entspricht wiederum 1 ccm der zur Bindung des ausge-

schiedenen Jodes verbrauchten 1/10 Thiosulfatlösung 0,0056 g Eisen oder 0,02 g Ferrisulfat von obiger Formel.

Handelt es sich um Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes, so sei auf Kalium sulfuricum verwiesen, mit dem Bemerken, dafs man wenig freie Salpetersäure zusetzen mufs, damit nicht basische Eisensalze mit ausfallen. Man kann auch aus der ursprünglichen Lösung das Eisen mit Ammoniak ausfällen und um das Auswaschen des Niederschlages zu umgehen, was bei Eisenhydroxyd besonders zeitraubend ist, gleich anfangs die doppelte Menge Substanz nehmen und die Fällung in einem 200ccm-Kolben vornehmen, alsdann bis zur Marke auffüllen und in einen 100ccm-Kolben bis zu dessen Marke abfiltrieren.

Die Berechnung der Schwefelsäure ist dieselbe wie bei Kalium sulfuricum.

Liquor Kali caustici.

Kalilauge.

(Kaliumhydroxyd $OKH = 56$)

Die Bestimmung geschieht genau wie bei Kalium carbonicum, und bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dafs 1 ccm verbrauchter Normalsalzsäure gleich ist $\frac{56}{1000} = 0{,}056$ g OKH Kaliumhydroxyd oder 0,047 g OK_2 Kaliumoxyd.

Liquor Kalii arsenicosi.

Fowlersche Lösung.

($AsO_3K_3 = 240$)

Das Kaliumarsenit oder arsenigsaure Kalium bindet das Jod wie das Natriumthiosulfat und kann mit 1/10-Normaljodlösung gemessen werden.

Je nach der Menge Kaliumkarbonat, welche zur Lösung des Arsenigsäureanhydrides As_2O_3 zur Anwendung kommt, entstehen von dem obigen normalen verschieden zusammengesetzte Salze. Wir benutzen deshalb zu den Formeln das Anhydrid, welches ja auch als Ausgangspunkt zur Darstellung des Präparates gedient hat und auf dessen Gehalt es allein ankommt.

$$As_2O_3 + 4J + 2OH_2 = As_2O_5 + 4JH.$$

Die Ausführung ist bei Ferrum carbonicum saccharatum und bei Jodum zu ersehen. Günstiger ist in diesem Falle noch, daſs das Kaliumarsenit vorgeschlagen ist und das Jod zuflieſst, dadurch wird der Endpunkt der Reaktion, der jetzt nicht in dem Verschwinden, sondern in dem Entstehen der blauen Farbe besteht, schärfer erkannt.

Bei allen Bestimmungen des Jodes mit Thiosulfatlösung war zu beachten, daſs die Lösungen des Jodes schwach sauer sein muſsten. Bei allen Bestimmungen des Arsenites dagegen muſs dessen Lösung durch Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat alkalisch gemacht sein. Die FOWLERsche Lösung enthält schon einen Überschuſs von Kaliumkarbonat. Hätte man jedoch eine saure Lösung des Arsens, so müſste Natriumkarbonat im kleinen Überschusse zugesetzt werden.

Die Formel zeigt, daſs 4 Jod 1 Arsenigsäureanhydryd As_2O_3 198 g entsprechen, folglich 1000 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung gleich sind $\frac{198}{4 \times 10} = 4{,}95$ g und 1 ccm $^1/_{10}$Jodlösung $= 0{,}00495$ g As_2O_3. Die FOWLERsche Lösung könnte auſser Kaliumarsenit noch Kaliumarsenat (arsensaures Kalium) enthalten, welches der Messung entgehen würde. Um auch dieses zu messen, müſste es erst in Arsenit übergeführt werden, was durch Ansäuren mit Salzsäure und jeweiligem Zusatze von Schwefligsäure und mehrstündiges Digerieren geschehen könnte. Sieden ist dabei zu vermeiden, um nicht Verlust durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid zu erleiden. Vor der Bestimmung mit Jod muſs erst durch Erwärmung alles Schwefligsäuregas verjagt sein, was leicht am Geruche oder mittels blauen Jodstärkepapiers, welches dicht über die Oberfläche gehalten nicht mehr entfärbt werden darf, sich erkennen läſst, zuverlässig ist jedoch diese Probe nur bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, weil Jodstärke schon durch die Siedhitze allein entfärbt wird.

Hatte man 10 ccm Liquor Kalii arsenicosi vorge-

schlagen und aus der Bürette ¹/₁₀Normaljodlösung bis zum Stehenbleiben der blauen Farbe zufliefsen gelassen, so wird man, da die 10 ccm 0,1 g As_2O_3 enthalten, $\frac{0,1}{0,00495} = 20,2$ ccm ¹/₁₀Normaljodlösung haben verbrauchen müssen.

Liquor Kalii carbonici.

Kaliumkarbonatlösung.

($CO_3K_2 = 138$)

Es bedarf nur, auf Kalium carbonicum zu verweisen.

Liquor Natri caustici.

Natronlauge.

(Natriumhydroxyd $ONaH = 40$)

Die Bestimmung geschieht wie bei Kalium carbonicum. Bezüglich der Berechnung sei bemerkt, dafs 1 ccm Normalsalzsäure 0,04 g ONaH Natriumhydroxyd entspricht. Sind zur Untersuchung beispielsweise 5 g Natronlauge angewendet worden, so enthalten diese 0,75 g Natriumhydroxyd, mithin wird man $\frac{0,75}{0,04} = 18,75$ ccm Normalsalzsäure verbrauchen.

Liquor Plumbi subacetici.

Bleiessig.

Die Untersuchungsmethode ist bei Aqua Plumbi beschrieben.

Magnesium sulfuricum.

Magnesiumsulfat.

($SO_4Mg,\ 7OH_2 = 246$)

Alkalimetrisch.

Das Magnesium kann, wenn ihm keine andern Körper beigemischt sind, welche unlösliche Karbonate bilden, bestimmt werden durch Fällen mit Ammoniumkarbonat unter Zusatz von Ammoniak nach demselben Prinzip, welches bei Aqua Plumbi angewendet wurde.

Das nach mehrstündigem Stehen durch Dekantation ausgewaschene Magnesiumkarbonat wird in Normalsalzsäure gelöst, die Lösung durch dasselbe Filter gegossen, durch welches das Dekantationswasser filtriert wurde. Man wasche nicht länger aus, als nötig ist, weil das Karbonat spurenweise löslich ist.

Mit Uran.

Zur filtrierten Lösung setze man einen oder einige Kubikcentimeter Phenolphtaleïn und lasse Normalkali zufliefsen, bis dauernde rote Färbung eintritt. Das Normalkali von der Normalsalzsäure subtrahiert ergibt den Rest, der zur Fällung des Magnesiumkarbonates erforderlich war; von diesem entspricht, da 1 Mg gleich 2 ClH ist, jeder Kubikcentimeter 0,012 g Magnesium oder 0,06 g SO_4Mg wasserfreiem Magnesiumsulfat, oder 0,123 g $SO_4Mg, 7OH_2$ kristall. Magnesiumsulfat.

Man kann auch das Magnesium durch Zusatz von Ammonium- oder Natriumphosphat und Ammoniak und Ammoniumchlorid als Magnesiumammoniumphosphat fällen, nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser dasselbe in Essigsäure lösen und mit Normaluranlösung wie bei Natrium phosphoricum die Phosphorsäure bestimmen und aus dieser das Magnesium berechnen.

Jeder Kubikcentimeter verbrauchter Uranlösung entspricht 0,008 g Mg oder 0,01333 g MgO.

Schwefelsäurebestimmung.

Bezüglich einer Bestimmung der Schwefelsäure sei auf Kalium sulfuricum verwiesen.

Manganum sulfuricum.

Mangansulfat.

$$(SO_4Mn,\ 7OH_2 = 277 \text{ oder } SO_4Mn,\ 5OH_2 = 241)$$

Das Mangansulfat kann mit 7 Wasser, wie der Eisenvitriol, aufserdem noch mit 5 Wasser wie der Kupfervitriol kristallisieren. Unter 15° C. bilden sich die ersteren, zwischen 15—30° C. die letzteren Kristalle. Der Wassergehalt ist bei der Berechnung zur Entscheidung der Reinheit der Substanz zu berücksichtigen.

Als äquival. Kaliumferrocyanid.

Wird eine Manganooxydverbindung in Lösung mit Eisensesquioxydlösung oder Eisenchlorid versetzt, anderseits Ferrikaliumcyanid (rotes Blutlaugensalz) mit Natron oder Kali stark alkasisch gemacht und zum Sieden erhitzt, nun die gemischte Manganlösung tropfenweise zugegeben, so findet der in der Formel ausgedrückte Vorgang statt:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + OK_2 + MnO + Fe_2O_3 = 2K_4FeCy_6 + MnO_2,\ Fe_2O_3$$

mit Hinweglassung von den mit in Reaktion tretenden Säuren und Wasser. Das Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) wird in Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) umgewandelt, das Mangan wird als Hyperoxyd in Verbindung mit Eisenoxyd als braunschwarzer Niederschlag ausgefällt, dem sich noch überschüssiges Eisenoxyd beimengen kann. Das entstandene Kalium-

ferrocyanid steht in genauestem Verhältnis zum Mangan, und gibt dessen Messung einen Anhalt zur Berechnung des Mangans.

Nimmt man 0,3 g Mangansulfat in Arbeit, so mufs man demselben ungefähr 3 ccm Liquor Ferri sesquichlorati und ungefähr 50 ccm Wasser zusetzen. Anderseits bringt man ungefähr 2 g rotes Blutlaugensalz in Lösung mit ungefähr 12 ccm Kalilauge und ungefähr 100 ccm Wasser zum Sieden und läfst die Manganlösung sehr langsam zufliefsen; das anfänglich feine Pulver wird bei einigem Kochen kristallinisch und körnig, man filtriert dasselbe ab und wäscht es aus. Das Filtrat enthält eine dem Mangan entsprechende aus dem Kaliumferricyanid entstandene Menge Kaliumferrocyanid; man verdünnt auf ungefähr $^1/_2$l, setzt soviel Schwefelsäure zu, dafs noch ungefähr 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure mehr, als zur Neutralisation erforderlich war, überschüssig vorhanden sind, was man durch Zusatz von ungefähr 50 ccm **Acidum sulfuricum dilutum** erreicht, und läfst volumetrische Kaliumpermanganatlösung zufliefsen, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet.

Um Auswaschen zu umgehen, kann man sich des bekannten Kunstgriffes bedienen, dafs man die Prozedur in einem 300ccm-Kolben vornimmt und 2 mal 100 ccm zur Untersuchung abfiltriert.

Für die Berechnung ist es gleichgültig, dafs Blutlaugensalz und Eisen mit in die Reaktion getreten sind. Wir sagen einfach: 56 ccm volum. Permanganatlösung zeigen uns 0,1 g Eisen an. Da aber auf 2 Fe = 112 (des Blutlaugensalzes) 1 Mangan oder 151 SO_4Mn Manganosulfat in Reaktion treten, so entsprechen

$$112 : 151 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}13482$$

0,1 g Eisen 0,13482 g Manganosulfat SO_4Mn.

56 ccm volum. Permanganatlösung zeigen also nicht nur 0,1 g Eisen, sondern auch 0,13482 g Manganosulfat an, und zeigt demnach 1 ccm Permanganat $\frac{0{,}13482}{56} = 0{,}00241$ g Manganosulfat an; es werden also 0,3 g in Arbeit genommenes Manganosulfat, wenn es rein und wasserfrei wäre, $\frac{0{,}3}{0{,}00241} = 124{,}5$ ccm Permanganat verlangen.

Angenommen, es habe die Verbindung mit $5 OH_2$ zur Untersuchung vorgelegen, so setze man statt des Molekulargewichtes von $SO_4Mn = 151$ das von $SO_4Mn, 5OH_2 = 241$ in obige Gleichung, und wird sich danach die von 1 ccm Permanganatlösung angezeigte Menge Manganosulfat mit 5 Mol. Wasser zu 0,00384 erhöhen, und wird man in dem Falle zu 0,3 g Substanz $\frac{0{,}3}{0{,}00384}$ $= 78{,}1$ ccm Permanganat verbrauchen müssen.

Auch kann der ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure aus dem bei Kalium jodatum abgebildeten Apparate destilliert werden. Das Mangandioxyd oder Manganhyperoxyd gibt mit Salzsäure Chlor

$$MnO_2 + 4ClH = MnCl_2 + 2OH_2 + 2Cl.$$

Das beigemengte Eisenoxyd gibt mit Salzsäure kein freies Chlor, es schadet deshalb dessen Gegenwart nicht.

Das sich entwickelnde Chlor macht aus dem Kaliumjodid der Vorlage Jod frei, welches gemessen wird.

Man kann nicht mittels Manganhyperoxyd, wenn demselben Eisensesquichlorid beigemengt ist, mit Umgehung der Destillation in der Digerierflasche aus Kaliumjodid Jod frei machen wollen, da das Eisensesquioxyd, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum gezeigt, aus Kaliumjodid ebenfalls Jod frei macht.

Hat man dagegen nur Manganhyperoxyd, so kann dessen Quantität wohl in der Digerierflasche bestimmt werden.

Obschon die Destillation, wie bei Kalium jodatum, einfach und rasch von statten geht, ist man doch bemüht gewesen, die Bestimmung, falls Eisen zugegen ist, noch dadurch zu vereinfachen, dafs man dieselbe so zu modifizieren versucht hat, dafs dieselbe in der Digerierflasche ausgeführt werden kann. Dies wurde durch Auffindung des Umstandes möglich, dafs auch Eisensesquiverbindungen kein Jod aus Kaliumjodid abscheiden, wenn man nicht in freier Salzsäure, sondern in freier Essigsäure operiert. Man setzt also nur eine entsprechende Menge Natrium- oder Ammoniumacetat zu, welche die freie Salzsäure in freie Essigsäure umwandelt; das jetzt in Ferriacetat übergegangene Eisen ist indifferent gegen Kaliumjodid, und nur das Mangansuperoxyd macht eine entsprechende Menge Jod frei, die wie vorhin gemessen wird, und deren Mafs die Berechnung des Mangans ermöglicht. Besonders ist diese Bestimmungsmethode zu empfehlen bei Untersuchung des Braunsteins, der wohl nie eisenfrei vorkommen wird.

Nicht nur läfst sich neben Eisen auf diese Weise das Mangan bestimmen, sondern auch viele andre höher oxydierte Körper, welche in der Digerierflasche aus Kaliumjodid und Essigsäure Jod entbinden, so z. B. Bleisuperoxyd und Mennige, bei welchen nur zu beachten ist, dafs die entstehenden Bleisalze in Lösung gehen, was befriedigend durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Ammoniumacetat gelingt.

Als Mangandioxyd.

Das vorstehende Verfahren ist später noch dahin verbessert worden, dafs das Mangan selbst mit Permanganat gemessen werden kann. Wenn die saure Lösung der zu untersuchenden Manganmonoxydverbindung mit Natriumbikarbonatlösung übersättigt wird, so bleibt das Mangan in Lösung. Bei dieser Bestimmung ist nicht, wie bei der vorigen, die Gegenwart einer Eisensesquiverbindung notwendig, aber doch deshalb

förderlich, weil bei dessen Gegenwart auf Zusatz des Natriumbikarbonates ein Niederschlag entsteht, der das Absetzen des bei der Titrierung mit Permanganat enstehenden Mangandioxydes sehr beschleunigt. Man setzt deshalb zweckmäfsig etwas Eisensesquioxyd hinzu, wenn nicht schon Eisen in der ursprünglichen Substanz enthalten ist. Ist in der ursprünglichen Substanz schon Eisen enthalten, so darf es bei der Messung nicht als Monooxyd zugegen sein, da dieses auch Permanganat reduzieren würde. In diesem Falle wird die Verbindung, z. B. manganhaltiges Eisen, in starker Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt, wenig starke Salpetersäure zugegeben, durch welche das Eisen in Sesquioxyd übergeht, dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, nochmals mit konz. Salzsäure angefeuchtet, um den Rest der Salpetersäure zu zerstören und nochmals zur Trockne verdunstet. Nach dem Auflösen in Salzsäure prüft man einen Tropfen mit Kaliumferricyanid, welches Eisenmonoxydverbindung durch Entstehung von Berliner Blau nicht verraten darf. Ist dies der Fall, mufs nochmals mit Salpetersäure oxydiert und die letztere nochmals mit Salzsäure durch jedesmaliges Eindampfen zur Trockne verjagt werden. Nach dem letzten Auflösen in Salzsäure mufs die Flüfsigkeit kurze Zeit gekocht werden, um etwa entstandenes Mangansesquichlorid zu Mangandichlorid zuückzuführen.

Diese so vorbereitete Lösung gibt jetzt mit Natriumbikarbonat Manganokarbonat in Lösung und einen Niederschlag, der nicht abfiltriert wird. Nach dem starken Verdünnen läfst man die volum. Permanganatlösung langsam zufliefsen, bis die rote Farbe nach dem Umrühren und Absetzenlassen nicht mehr verschwindet; nach der Gleichung:

$$3\,CO_3Mn + 2\,MnO_4K + 6\,OH_2 = 2\,CO_3KH + 5\,MnO_2,OH_2 + CO_2$$

wird nicht nur das Mangan der Substanz, sondern auch das der Permanganates in Mangandioxydhydrat (Mangansuperoxydhydrat) übergehen, und schliefslich sind zum Anzeigen von 3 At. Mangan 2 Mol. Permanganat, oder auf $3 \times 55 = 165$ Mangan ist $2 \times 158 = 316$ Permanganat verbraucht worden. Unsre volum. Lösung enthält 1 g Permanganat in 1000 ccm und zeigt mithin

$$316 : 165 = 1 : x$$

0,5221 g Mangan an, oder 1 ccm = 0,0005221 g.

Direkt mit Permanganat.

Das Mangan setzt sich bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln mit Kaliumpermanganat so um

$$3\,SO_4Mn + 2\,MnO_4K + 2\,OH_2 = 5\,MnO_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4H_2$$

dafs die 3 At. Mangan von 3 Mol. Manganosulfat mit den 2 At. Mangan von 2 Mol. Kaliumpermanganat zusammen als Mangandioxyd (Mangansuperoxyd) ausfallen.

Das ausfallende Superoxyd hat die Neigung sich mit einem Monoxyd zu verbinden, und ist ein solches aufser dem Mangansulfat in der Flüssigkeit nicht vorhanden, so geht etwas Manganmonoxyd in den Niederschlag ein; in diesem Umstande ist der

Grund zu suchen, dafs die direkte Bestimmung mit Permanganat bisher als nicht ausführbar angesehen wurde; man vermeidet dieses und erreicht dadurch, dafs alles Mangan quantitativ als Superoxyd fällt und somit zur Messung kommt, wenn man ein andres stark basisches Monoxyd, welches auf Permanganat natürlich nicht reduzierend wirken darf, z. B. eine Calcium-, Magnesium-, Baryum- oder Zinkverbindung zusetzt.

Das zufliefsende Permanganat wird rasch entfärbt, wenn die Lösung bis nahe zum Sieden erwärmt ist, vollständiges Sieden benimmt dem Niederschlage seine flockige, leicht absetzbare Zusammensetzung, weshalb Kochen zu vermeiden ist.

Die Ausführung der Bestimmung ist hiernach genau wie die bei Ferrum pulveratum gezeigte, indem man so lange Permanganat zufliefsen läfst, bis die klare Flüssigkeit nach Absetzen des Niederschlages eine schwach rötliche Färbung zeigt. Die Manganlösung kann neutral oder schwach sauer sein, natürlich darf sie keine freie Salzsäure, welche ja auch Kaliumpermanganat verbrauchen würde, enthalten; ist dies der Fall, oder enthält die Lösung gröfsere Mengen Chloride (kleinere Mengen sind unschädlich), so mufs das Chlor derselben durch Abdampfen mit Schwefelsäure als Salzsäure verjagt werden.

Enthält die Lösung auch nur Spuren von organischen Substanzen, so ballt sich der Niederschlag nicht zusammen, es ist deshalb ratsam, vor dem Eindampfen einige Tropfen Salpetersäure zuzusetzen, welche diesen Einflufs der organ. Substanz vollkommen aufhebt.

Die Berechnung ist mit Zugrundelegung der Formel einfach. Auf 3 zu findende Manganatome $Mn = 55$ werden 2 Mol. Permanganat $MnO_4K = 158$ verbraucht, also $3 \times 55 = 165$ Mangan zu $2 \times 158 = 316$ Kaliumpermanganat. Nun enthält unsre volumetrische Lösung 1 g des letzteren in 1000 ccm. Diese sind gleich

$$316 : 165 = 1 : x$$

0,5521 Mangan oder 1 ccm Permanganat = 0,0005221 g Mangan oder 0,001433 g Manganosulfat ohne Kristallwasser. Man wird demnach zu 0,1 g wasserfreiem Manganosulfat schon beinahe 70 ccm volumetrische Permanganatlösung gebrauchen; um diese genauer abwägen zu können, nehme man besser 1 g, löse in 100 ccm und nehme 10 ccm zur Analyse und vermeide unnötige Verdünnung.

Minium.

Mennige.

Der Gang der Bleibestimmung ist bei Aqua Plumbi beschrieben, aber zu dessen Ausführung ist zunächst vollständige Lösung notwendig. Mit Schwefelsäure und Salzsäure läfst sich

dieselbe nicht bewerkstelligen, weil sie unlösliche Verbindungen bilden, Salpetersäure zieht Bleioxyd aus und hinterläſst Bleisuperoxyd, setzt man jedoch eine organische Substanz zu, z. B. wenig Zucker, so gibt das Superoxyd an diese Sauerstoff ab und löst sich als Oxyd in der Salpetersäure. Im vorigen Kapitel, bei Mangan, ist auf die Bestimmung der Superoxyde überhaupt aufmerksam gemacht, vermittelst welcher dieselben aus der Menge Jod bestimmt werden, die sie aus Kaliumjodid bei Gegenwart von Essigsäure frei machen; diese Reaktion läſst sich auch benutzen um die Mennige in vollständige Lösung überzuführen.

Die Mennige kann betrachtet werden als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd. Das Verhältnis beider ist sehr verschieden, der Superoxydgehalt kann theoretisch steigen bis 34,9 %, und bei manchen Anwendungen ist der Wert abhängig von dem Gehalt an Superoxyd; die Handelssorten haben einen mittleren Gehalt von 25 % an Superoxyd. Ist es erwünscht diesen Gehalt genau kennen zu lernen, so destilliere man eine gewogene Probe in dem bei Kalium jodatum angeführten Apparate mit Salzsäure, welche mit dem Superoxyd, $PbO_2 + 4\,ClH = PbCl_2 + 2\,OH_2 + 2\,Cl$, 2 At. Chlor frei macht, die in der Vorlage 2 At. freies Jod bilden; die Mennige darf zu diesem Zwecke keine Klumpen enthalten, die von dem unlöslichen Bleichlorid eingeschlossen werden könnten und der Messung entgingen. Man kann auch, wie schon bei Manganum sulfuricum gesagt, mit Essigsäure unter Zusatz von konz. Ammoniumacetatlösung entweder aus dem angeführten Apparate destillieren oder in einer gut schlieſsenden Flasche digerieren. Das ausgeschiedene Jod wird nach der Vorschrift bei Jodum mit $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung gemessen, und da 2 Jod 1 Bleisuperoxyd entsprechen, zeigt 1 ccm $^1/_{10}$Thiosulfatlösung 0,01195 g PbO_2 Bleisuperoxyd an.

Natrium bicarbonicum.

Natriumbikarbonat.

$(CO_3NaH = 84)$

Es sei auf Kalium bicarbonicum verwiesen, und sind bei der Berechnung nur die veränderten Werte einzuführen 1 ccm Normalsalzsäure entspricht bei der direkten Messung 0,023 g Natrium oder 0,084 g Natriumbikarbonat, und bei der Bestimmung der Kohlensäure in Form von Calciumkarbonat entspricht 1 ccm Normalsalzsäure 0,042 g Natriumbikarbonat.

Natrium bromatum.

Natriumbromid.

($BrNa = 103$)

Mit Silber.

Wird nach derselben Methode bestimmt, wie Ammonium bromatum und Kalium bromatum. 1 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung ist gleich 0,0103 g Natriumbromid.

10 ccm einer 3prozentigen Lösung enthalten 0,3 g BrNa, diese verlangen $\frac{0,3}{0,0103} = 29,1$ ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung zur vollständigen Fällung und einen kleinen Überschuſs zur Bildung von rotem Silberchromat, an dessen Entstehung die vollständige Fällung des Broms erkannt wird. Gebraucht man weniger, so gibt die Zahl verbrauchter Kubikcentimeter, multipliziert mit 0,0103, das Gewicht Natriumbromid in den 10 ccm untersuchter Lösung.

Nach der Destillation.

Man kann auch das Brom mit Kaliumchromat und Schwefelsäure aus dem bei Kalium jodatum angeführten Apparate destillieren und das übergehende Brom in Kaliumjodidlösung in der Vorlage in äquivalentes Jod umsetzen und dieses wie bei Jodum messen. Zur Berechnung braucht man nicht erst das gefundene Jod zu berechnen und dieses in Brom umrechnen, sondern es ist gleichgültig, daſs man statt des Broms eine äquivalente Menge Jod gemessen hat, und man sagt daher: 1 ccm verbrauchter $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung ist gleich 0,008 g Brom oder 0,0103 g Natriumbromid.

Natrium carbonicum.

Natriumkarbonat.

($CO_3Na_2 + 10OH_2 = 286$ und $CO_3Na_2 = 106$)

Die quantitative Bestimmung ist genau wie die des Kalium carbonicum.

Zur Berechnung diene die Angabe, daſs 1 ccm Normalsalzsäure gleich ist 0,143 g kristallisiertem Natriumkarbonat oder 0,053 wasserfreiem Natriumkarbonat.

Nimmt man z. B. 2 g kristallisiertes Karbonat zur Untersuchung, so wird man 13,98 ccm Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe des Phenolphtaleïns oder bis zum

Übergang der blauen Lakmusfarbe in Rot gebrauchen, wenn die Verbindung rein ist.

Natrium chloratum.

Natriumchlorid.

(ClNa = 58,5)

Das Chlor wird wie Brom bei Ammonium- Kalium- und Natrium bromatum mit 1/10Normalsilberlösung und Kaliumchromat als Indikator bestimmt. 1 ccm 1/10Normalsilberlösung ist gleich 0,00585 g Natriumchlorid.

Man kann auch das Chlor, wie bei Kalium- und Natrium bromatum, durch Destillation aus dem bei Kalium jodatum gezeichneten Apparate mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Vorlage oder durch Digestion in der Flasche in äquival. Jod umsetzen und, wie bei Jodum gezeigt ist, mit 1/10Normalthiosulfatlösung messen. 1 ccm 1/10Normalthiosulfatlösung ist gleich 0,00585 g Natriumchlorid.

Volhards Methode. Wir haben bisher uns bei Chlor- und Brombestimmungen mittels Silberlösung des Kaliumchromates der Vorschrift entsprechend als Indikator bedient. Diese von Mohr herrührende Methode der Silberbestimmung ist sehr genau und rasch auszuführen, sie bedingt jedoch Voraussetzungen, die häufig schwierig oder gar nicht zu erfüllen sind. Ist z. B. die chlorhaltige Lösung auch nur wenig durch organische Substanzen gefärbt, so bleibt man über den Endpunkt immer ungewifs, ferner verlangt die Methode absolute Neutralität der Lösung, die in vielen Fällen fast unmöglich zu erreichen ist. Wir besitzen nun eine von Volhard erfundene vorzügliche Methode, welche viel allgemeinerer Anwendung fähig ist bei derselben Genauigkeit. Volhard fand nämlich, dafs, wenn Ammoniumsulfocyanid (Rhodanammonium, Schwefelcyanammonium) einem Gemische von Silber und Eisen in Lösung gegenübersteht, das Sulfocyan zuerst ans Silber geht und erst, wenn dieses bis zum letzten Atome in unlösliches weifses Silbersulfocyanid verwandelt ist, es sich dann erst zum Eisen begibt, um rotes Ferrisulfocyanid zu bilden. Zur Ausführung wird die zu bestimmende Chloridlösung mit salpetersäurehaltiger Ferrisalzlösung als Indikator versetzt und volumetrische Silberlösung im Überschusse zufliefsen gelassen und nun eine der Silberlösung volumetrisch genau äquivalente Ammoniumsulfocyanidlösung aus der Bürette zufliefsen gelassen, wo alsdann nach obiger Reaktion zunächst alles Silber weifs ausfällt, und erst dann rotes Ferrisulfocyanid entsteht, dessen beginnende Entstehung die Vollendung der Reaktion zwischen Sulfocyanid und Silber anzeigt. Beide Lösungen, Silber und Sulfocyanid, sind gleichwertig und kann deshalb das letztere vom ersteren direkt abgezogen werden,

wodurch der Überschufs der Silberlösung kompensiert ist, der andre Teil ist nur mit Chlor in Reaktion getreten und kommt zur Berechnung genau so, wie bei der schon wiederholt früher angeführten Methode, bei welcher Kaliumchromat als Indikator gedient hatte. Es entspricht mithin 1 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung 0,00585 g ClNa. Der grofse Vorzug dieser VOLHARDschen Methode gegenüber der MOHRschen mit Kaliumchromat als Indikator ist darin zu finden, dafs die Lösung schwach sauer sein darf, natürlich nicht von Salzsäure, welche ja auch wie das zu bestimmende Chlorid eine in Salpetersäure unlösliche Verbindung eingeht.

Natrium jodatum.

Natriumjodid.

(JNa = 150)

Der Jodgehalt wird wie bei Kalium jodatum bestimmt. 1 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung, welches zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes verbraucht ist, entspricht 0,015 g Natriumjodid.

Zu 0,2 g Substanz müfsten demnach $\frac{0,2}{0,015} = 13,33$ ccm verbraucht werden müssen, es sind jedoch 14 ccm erlaubt, um einem kleinen unschädlichen Gehalt an Natriumchlorid Rechnung zu tragen, welches ja, wie bei der indirekten Analyse (vgl. Kalium bromatum S. 106) gezeigt ist, wegen seines kleineren Molekulargewichtes mehr Silber verbraucht. Die vorgeschriebene Prüfungsmethode beruht auf dem Umstande, dafs das Silberjodid schwer löslich in Ammoniak ist (1 Tl. in 2560 Tln. Ammoniak von 0,96 spez. Gew.), das Silberchlorid dagegen leicht löslich ist. Enthielt demnach das Natrium jodatum auch Natrium chloratum, so mufs es nach der Verwandlung in Silberchlorid im Ammoniak gelöst bleiben und ins Filtrat gehen, aus welchem es durch Salpetersäure ausfallen wird. Eine ganz schwache, erlaubte Trübung wird schon das Silberjodid, weil es in Ammoniak nicht absolut unlöslich ist, verursachen.

Natrium nitricum.

Natriumnitrat.

($NO_3Na = 85$)

Die Bestimmung ist dieselbe wie bei Kalium nitricum. 1 ccm 1/10Normalthiosulfatlösung zur Bindung des Jodes, welches das gebildete Eisensesquioxyd frei gemacht hat, ist gleich 0,00283 g Natriumnitrat.

Ist die Salpetersäure in Ammoniak umgewandelt worden, so entspricht jeder Kubikcentimeter Normalsalzsäure, welcher durch das Ammoniak neutralisiert worden ist, 0,085 g Natriumnitrat.

Natrium phosphoricum.

Natriumphosphat.

($PO_4Na_2H, 12OH_2 = 358$)

Mit Uran.

Die Phosphorsäure wird bestimmt durch Fällen mit Normaluranlösung. Die Lösung der Phosphorsäure darf keine freien Mineralsäuren, weil sie dann mit Uran nicht fällt, aber wohl etwas freie Essigsäure enthalten; man erreicht dies durch Zusatz von Natriumacetat und wenig freier Essigsäure, letztere nur, wenn die Lösung vorher völlig neutral war, aufserdem setzt man einen Überschufs von Ammoniumchlorid zu. Läfst man zu dieser so vorbereiteten Lösung aus der Bürette bei gewöhnlicher Temperatur Normaluranlösung fliefsen, so ist, weil der Niederschlag, der entsteht, ganz unlöslich ist, so lange kein Uran in Lösung als überschüssige Phosphorsäure vorhanden ist. Erst nachdem alle Phosphorsäure gefallen ist, wird Uran in Lösung bleiben, welches mit Blutlaugensalz nachgewiesen werden kann. Zu dem Zwecke wird nach jedem Zusatz von Uran nach dem Umrühren mit dem Glasstabe ein Tropfen auf Porzellan gebracht, neben diesen ein Tropfen sehr verdünnte Blutlaugensalzlösung, entsteht beim Zusammenfliefsen der Tropfen, an der Vereinigungsstelle eine bräunliche Zone, so ist das Ende der Reaktion erreicht. Der herausgenommene Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit braucht nicht klar zu sein; enthielte er auch Uranammoniumphosphat suspendiert, so wird das Uran dieser Verbindung nicht auf Blutlaugensalz reagieren. Das ausfallende Uranammoniumphosphat hat die empirische Zusammensetzung $PO_6Ur_2NH_4$, es ist demnach zu betrachten als Phosphorsäure PO_4H_3, in welcher 2 At. Wasserstoff substituiert sind durch das zusammengesetzte Radikal Ur_2O_2, welches bivalent ist und als Uranyl bezeichnet wird, während das dritte Wasserstoffatom durch Ammonium vertreten ist, somit wäre die rationelle Formel $PO_4(\overset{''}{Ur_2O_2})(NH_4)$ Uranylammoniumphosphat.

Die Phosphorsäure ist trivalent, es wird also, da wir immer monovalente Lösungen anwenden, die Uranlösung von solcher Konzentration sein, dafs 1000 ccm 1/3 Phosphorsäure resp. 1/3 eines Phosphates anzeigen, d. h. 1000 ccm Normaluranlösung sind gleich $\frac{\text{Phosphorsäure } 98}{3} = 32{,}66$ g oder $\frac{\text{Natriumphosphat } 358}{3}$ $= 119{,}33$ g, und 1 ccm Normaluranlösung ist gleich 0,0326 g Phosphorsäure resp. 0,1193 g Natriumphosphat.

Alle Metalle, deren Phosphate quantitativ ausfallen, können mit Uran bestimmt werden, z. B. Mangan, Aluminium, Magnesium etc., man fällt dieselben alsdann mit beliebiger Phosphatlösung. Ist das Phosphat in Essigsäure löslich, so löst man dasselbe in dieser Säure und bestimmt die Phosphorsäure wie vorhin das Natriumphosphat. Ist das Phosphat in Essigsäure unlöslich, so kann man nicht in Salpetersäure oder Salzsäure lösen, da die Bestimmung mit Uran nur freie Essigsäure verträgt, man kann aber dann mit Normalphosphatlösung fällen, einen aliquoten Teil abfiltrieren und in diesem den Überschufs des Phosphates bestimmen.

Natrium sulfuricum.

Natriumsulfat.

$$(SO_4Na_2 = 142 \text{ und } SO_4Na_2, 10OH_2 = 322)$$

Der Schwefelsäuregehalt wird wie bei Kalium sulfuricum bestimmt.

Jeder Kubikcentimeter verbrauchter Normalsalzsäure entspricht 0,071 g wasserfreiem Natriumsulfat SO_4Na_2 oder 0,161 g krist. Natriumsulfat $SO_4Na_2,10OH_2$.

Pilulae Ferri carbonici.

Eisenpillen.

Bezüglich der Bestimmung des Eisengehaltes sei auf Ferrum carbonicum saccharatum verwiesen.

Das Eisen jeder Pille 0,025 g macht eine Menge Jod frei, welche 4,46 ccm 1/10Normalthiosulfatlösung verlangt. Man wird nun sowohl um genauere Bestimmung zu ermöglichen als auch um einen gleichmäfsigen Durchschnitt zu bekommen mindestens 5 Pillen zur Untersuchung nehmen, welche 22,3 ccm 1/10Normalthiosulfatlösung verlangen werden.

Plumbum aceticum.

Bleizucker.

$$(C_2H_3O_2)_2Pb, 3\,OH_2 = 379)$$

Die Art der Bestimmung ist bei Aqua Plumbi beschrieben, vergleiche auch Kalium sulfuricum.

1 ccm zur Lösung des Bleikarbonates, abzüglich der als Überschufs zurückgemessenen Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure, ist gleich 0,1895 g Bleizucker.

Saccharum.

Zucker.

$$(C_{12}H_{22}O_{11} = 342)$$

Nach FEHLING.

Die gebräuchlichste und auch genaueste Bestimmung des Zuckers geschieht mittels FEHLINGscher Lösung, und der Vorgang beruht auf der Reduktion des Kupferoxydes in alkalischer Lösung zu rotem Kupferoxydul, welches ausfällt. Diese Reduktion bewirkt aber nicht der Rohrzucker, sondern nur die meisten andern Zuckerarten, wie z. B. Traubenzucker, Krümelzucker, Stärkezucker, Harnzucker etc. Um den Rohrzucker bestimmen zu können, mufs er zuerst in sogenannten Invertzucker umgewandelt werden. Dies geschieht dadurch, dafs man zu einer genau gewogenen Menge oder genau abgemessenen Menge einer Lösung in einem 200ccm-Kolben ungefähr 1 ccm konz. Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt und ungefähr 10 Minuten lang im Sieden erhält oder in siedendes Wasser einstellt. Die freie Säure wird nachdem mit Natriumkarbonat in kleinem Überschusse neutralisiert und mit dem Kolben bis zur Marke gefüllt. Diese so vorbereitete Zuckerlösung, welche am geeignetsten eine Stärke von $^1/_2$—1 % besitzt, wird in die Bürette gefüllt resp. filtriert, wenn dies nötig ist.

In einem Becherkolben (auch gut glasierte Porzellanschale) von ungefähr 80—100 ccm Kapazität bringt man genau abgemessen 20 oder 30 ccm FEHLINGsche Lösung auf einem Sandbade zum Sieden und läfst aus der Bürette die Zuckerlösung langsam zufliefsen. Nach jedem Zusatze von Zuckerlösung schüttelt man um und beobachtet die Farbe der Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag etwas abgesetzt hat; man wird bald beim Durchschauen gegen das Licht in der oberen geklärten Schicht erkennen können, ob dieselbe noch blau ist, mithin noch Kupfer in Lösung enthält. Den Punkt der vollständigen oder beinahe vollständigen Fällung erkennt man auch an dem rascheren Absetzen des gegen das Ende immer mehr rot werdenden Niederschlages und der raschen Klärung der Flüssig-

keit. Hat man jedesmal einen ganzen Kubikcentimeter zugesetzt, so hat man gefunden, innerhalb welcher Grenzen der Punkt der vollständigen Fällung liegt. Alsdann füllt man zu einem zweiten Versuche noch einmal dieselbe Menge Fehlingsche Lösung und läfst unter stetigem Umschwenken langsam bis zur vorhin gefundenen untersten Grenze die Zuckerlösung zufliefsen und beginnt dann mit $^1/_{10}$ Kubikcentimeter weiter zu operieren, bis die sich jetzt rasch klärende Flüssigkeit keine blaue Farbe mehr zeigt. Bei reiner Zuckerlösung erscheint die Flüssigkeit ganz farblos wenn der Endpunkt erreicht ist, jedoch etwas gelblich wenn derselbe überschritten ist. Bei mehr oder weniger schon anfänglich gefärbten Flüssigkeiten läfst sich bei einiger Übung eine Beimischung von Blau oder Blaugrün noch mäfsig gut erkennen.

Hat man stark gefärbten Zucker oder Lösungen, z. B. Sirup, zu untersuchen, so kann man dieselben in vielen Fällen durch Zusatz einer Lösung von basischem Bleiacetat soweit aufhellen, dafs die Färbung nur mehr wenig schadet. Man filtriert alsdann nach dem Auffüllen bis zur Marke und nach dem Umschütteln in die Bürette ab.

Sollte auch alsdann noch die Farbe störend wirken, so kann man von Zeit zu Zeit einen Probetropfen auf eine doppelte Lage Filtrierpapier fallen lassen und auf der untersten Lage, von welcher die oberste Lage allen Niederschlag abgehalten hat, mit einer verdünnten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Ferrocyankalium auf Kupfer prüfen. Enthielt die Lösung noch Kupfer, so erscheint alsdann der Fleck rosa gefärbt, bei sehr geringen Spuren wird die Erscheinung durch die Gegenwart von Essigsäure deutlicher.

Zur Berechnung ist nur nötig zu wissen, dafs 1 ccm Fehlingsche Lösung von 0,00475 g Rohrzucker entfärbt wird. Angenommen, man habe 2 g Zucker in einen 200ccm-Kolben gegeben und etwa 100 ccm Wasser und ungefähr 1 ccm Salzsäure zugefügt und 10 Minuten gekocht, alsdann mit Natriumkarbonat schwach übersättigt und, wenn nötig, basisches Bleiacetat zugesetzt, bis zur Marke gefüllt und in die Bürette filtriert, so hat man eine 1prozentige Lösung und werden von derselben, chem. Reinheit vorausgesetzt, zur Entfärbung von 30 ccm siedender Fehlingscher Lösung, welche $30 \times 0,00475 = 0,1425$ g Zucker entsprechen,

$$1 : 100 = 0,1425 : x$$
$$x = 14,25$$

14,25 ccm verbraucht werden müssen. Hat man mehr, z. B. 20 ccm verbrauchen müssen, so sind in den 20 ccm so viel Zucker, als 30 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen, also 0,1425 g. Sind nun in 20 ccm 0,1425 g Zucker, so sind in 100

$$20 : 0,1425 = 100 : x$$
$$x = 0,712$$

0,712 g, da aber bei absoluter Reinheit 1 g darin sein sollte, so hat der untersuchte Zucker 71,2% reinen Zucker.

Mit Mercuricyanid.

Eine andre Methode, welche besonders bei sehr stark gefärbten Lösungen Anwendung finden kann, beruht auf der Fällbarkeit des Quecksilbers aus dessen Cyanid durch Zucker.

Man bereitet sich eine Lösung von 10 g reinem, trocknem Quecksilbercyanid $HgCy_2$ in Wasser, fügt 100 ccm Natronlauge von 1,145 spez. Gew. hinzu und verdünnt bis auf 1000 ccm. Von dieser Lösung gibt man ein bestimmtes Volum, z. B. 50 ccm, in ein Bechergläschen und erhitzt zum Sieden und läfst die Zuckerlösung, die zweckmäfsig bis zu einem Gehalt von $^1/_2$—1% verdünnt ist, zufliefsen. Die Quecksilberlösung trübt sich von ausgeschiedenem Quecksilber, welches sich gegen den Punkt der vollständigen Fällung rasch absetzt. Von der geklärten Lösung nimmt man mit einem Glasstabe einen Tropfen und läfst ihn auf Fliefspapier auslaufen, welches über ein starkes Schwefelammonium enthaltendes Becherglas gespannt ist; so lange noch Quecksilber in Lösung ist, wird die befeuchtete Stelle von gebildetem Quecksilbersulfid geschwärzt werden, sobald dies nicht mehr geschieht, ist das Ende erreicht. Man operiert zweckmäfsig mit ganzen Kubikcentimetern und bei Wiederholung gegen das Ende mit $^1/_{10}$ Kubikcentimeter.

Zur Berechnung ist nur nötig zu wissen, dafs diese Mercuricyanidlösung halb so stark wirkt als Fehlingsche Lösung, mithin ist 1 ccm gleich 0,002375 g Rohrzucker.

Harnzucker.

Zucker im Harn siehe bei **Harn**.

Sapo kalinus.

Kaliseife.

Alkaligehalt.

Zwischen 5 bis 10 g genau abgewogener Seife werden in einem Becherglase in Wasser gelöst und so lange Normalsalzsäure zufliefsen gelassen, bis ein herausgenommener Tropfen blaues Lakmuspapier zu röten beginnt, dann entspricht jeder Kubikcentimeter Normalsalzsäure 0,047 g OK_2 Kaliumoxyd.

Fettgehalt.

Nächst dieser Bestimmung setzt man zu der Flüssigkeit ungefähr die doppelte Menge oder etwas mehr weifses, trockenes, genau gewogenes Wachs und erwärmt im Wasserbade oder auf dem Sandbade, bis alles ausgeschiedene Fett der Seife mit dem geschmolzenen Wachs sich vereinigt hat, läfst erkalten und trocknet die erstarrte Fettschicht ab, schmilzt sie auch wohl nochmals um und wägt sie; was dieselbe mehr wiegt, als das zugesetzte Wachs, ist Fett der Seife.

Alkalikarbonat.

Die Seife kann noch unverseiftes Alkalikarbonat enthalten, um dieses zu bestimmen, löst man nochmals eine genau gewogene, etwa ebenso grofse Probe als vorhin, in ungefähr

90prozentigem Alkohol, die ungelöst bleibenden Alkalikarbonate werden abfiltriert, mit ebenso starkem Alkohol ausgewaschen und auf dem Filter, nachdem man ein andres Becherglas untergestellt hat, mit heifsem Wasser gelöst; im abgelaufenen Filtrate kann das Alkalikarbonat mit Normalsalzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator volumetrisch gemessen werden, wie bei Kalium carbonicum beschrieben ist, es entspricht wie dort 1 ccm Normalsalzsäure 0,069 g CO_3K_2 Kaliumkarbonat.

Sapo medicatus.

Medizinische Seife

wird ebenso bestimmt, wie Sapo kalinus, wobei nur zu bemerken ist, dafs die abgeschiedenen Fettsäuren der Natronseife an sich schon fester sind und dehalb weniger Wachszusatz verlangen, um mit genügender Konsistenz zu erstarren, dagegen enthalten sie auf dasselbe Gewicht Seife weniger Wasser und daher mehr Fettsäure, doch genügt durchschnittlich bei Natronseife dasselbe Gewicht Wachs, wie angewandte Seife.

Stibium sulfuratum aurantiacum.

Goldschwefel.

(Antimonpentasulfid $Sb_2S_5 = 404$)

Alle Sulfide des Antimons, sowohl das Antimontrisulfid, als das Antimonpentasulfid, lösen sich in starker Salzsäure, besonders bei Unterstützung durch Wärme, auf, und zwar beide zu Antimontrichlorid, welches mit Jod gemessen werden kann. Auch Antimontrioxyd und Antimonpentaoxyd lösen sich beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu Antimontrichlorid. Den gröfsten Teil der konzentrierten Salzsäure verdampft man auf dem Wasserbade, bis nur noch wenig saure Dämpfe bemerkbar sind; man hat Verflüchtigung von Antimontrichlorid nicht zu fürchten, wenn jedoch alle Säure und Wasser weg sind und nur noch reines geschmolzenes Trichlorid (Schmelzpunkt 72° C.) zurückgeblieben ist, kann sich etwas Antimon verflüchtigen. Wenn man jetzt mit Wasser verdünnen wollte, so würde ein Niederschlag entstehen, der nur wieder mit starker Salzsäure in Lösung zu bringen wäre, nicht so, wenn man zuerst eine Lösung von Weinsäure oder von Seignettesalz zugibt, nach dessen Zusatz man beliebig mit Wasser verdünnen kann. Die verdünnte Lösung übersättigt man mit Kaliumkarbonat (nicht Natriumkarbonat) im schwachen Überschusse, wodurch das Antimon als Kaliumstibiit (antimonigsaures Kalium) in Lösung bleibt, und läfst nach Zusatz

weniger Tropfen Stärkelösung aus der Bürette 1/10 Normaljodlösung zufließen, bis dauernde Blaufärbung von Jodstärke bemerkbar wird. Nach dem Vorgange

$$SbO_2K + 2J + OK_2 = SbO_3K + 2JK$$

werden von 1 Mol. antimonigsaurem Kalium 2 At. Jod in Kaliumjodid verwandelt, und wird demnach 1 At. Antimon oder 1/2 Mol. Antimonpentasulfid von 2 At. Jod angezeigt, und 1 Jod zeigt folglich 1/4 Mol. Antimonpentasulfid an. Die volumetrische Jodlösung ist 1/10 normal und zeigt deshalb 1 ccm $\frac{1}{10000}$ von 1/4 Antimonpentasulfid an, d. i. 1 ccm = 0,0101 g Antimonpentasulfid.

Weil die Antimonigsäure genau ebenso gemessen wird, wie die Arsenigsäure, kann deshalb auch auf Kalium arsenicosum verwiesen werden.

Tartarus depuratus.

Weinstein.

$(C_4H_4O_6, HK = 188)$

Der Weinstein ist saures weinsaures Kalium, d. i. Kaliumbitrartrat. Die neutrale Verbindung des Monotartrates reagiert gegen Lakmus neutral, die Weinsäure ist also stark genug, die Alkalien vollständig zu sättigen. Das Bitartrat enthält aber noch 1 At. basischen Wasserstoff, der noch durch Kalium substituiert werden kann, und dessen Lösung reagiert deshalb sauer und kann auf Grund dieser Eigenschaft gemessen werden. Es wird, wenn man zu einer abgewogenen und gelösten Menge Weinstein bei Zusatz von Lakmus Normalkalilösung zufließen läßt, so lange die rote Lakmusfarbe bestehen bleiben, bis auf 1 Mol. Kaliumbitartrat 1000 ccm Normalkalilösung zugeflossen sind, und erst, wenn hierdurch das Bitrartat vollständig in Monotartrat übergegangen ist, kann freies Alkali vorherrschen und die rote Lakmusfarbe in Blau übergehen. Demnach zeigt 1 ccm Normalkali 0,188 g Kaliumbitrartat (Weinstein) an.

Freie Weinsäure würde eine andre Berechnung verlangen. Die Weinsäure enthält 2 At. durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Das ursprünglich zugesetzte Lakmus wird also nicht früher freies Alkali anzeigen, bis auf 1 Mol. Weinsäure $C_4H_6O_6 = 150$ 2000 ccm Normalkali gebunden sind. Demnach ist 1 ccm = 0,075 g Weinsäure.

Tinctura Jodi.

Jodtinktur.

Bezüglich der Bestimmung braucht nur auf Jodum und Kalium jodatum verwiesen zu werden.

Nach der Vorschrift zur Darstellung des Präparates enthalten 11 Gew.-Tle 1 Tl. Jod, mithin sind in

$$11 : 1 = 2 : x$$

2 g Jodtinktur 0,1818 g Jod enthalten.

1000 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung zeigen $^1/_{10}$ Jod = 12,7 g an, oder 1 ccm = 0,0127 g. Mithin werden 0,1818 Jod $\frac{0,1818}{0,0127} = 14,3$ ccm $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung beanspruchen.

Wären nur 13,8 ccm $^1/_{10}$Normalnatriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jodes verbraucht worden, so entspräche das einem Jodgehalte von $13,8 \times 0,0127 = 0,17526$ g oder einem Reingehalte an Jod von 96,4%.

Zincum sulfuricum.

Zinksulfat.

(Zinkvitriol $SO_4Zn, 7OH_2 = 287$)

Mit Natriumsulfid.

Dem Zink dürfen bei dieser Bestimmung keine andern durch Natriumsulfid aus ammoniakalischer Lösung fällbaren Metalle beigemengt sein.

Die Lösung der abgewogenen Probe wird mit Ammoniak übersättigt und aus der Bürette Natriumsulfidlösung zufliefsen gelassen, bis ein Probetropfen auf ein Kobaltchloridpapier gesetzt eine Schwärzung von gebildetem Kobaltsulfid hervorruft. Statt des Kobaltchlorides kann man eine unter Zusatz von Seignettesalz bewirkte Lösung von Bleizucker und Natronlauge so verwenden, dafs man 1 Tropfen derselben auf Papier setzt und so dicht daneben einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, dafs beide Tropfen ineinander laufen; an der Berührungszone wird, wenn alles Zink ausgefallen ist und überschüssiges Natriumsulfid in Lösung ist, schwarzes Bleisulfid entstehen. Das Zinksulfid schwärzt auch das Blei, aber es wird an der Aufsatzstelle zurückbleiben und die reine Lösung allein weiterfliefsen.

Da das Natriumsulfid einen wenig konstanten Titer hat, bestimmt man denselben mit bekannter Zinklösung.

Enthält das Zink noch Metalle beigemischt, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung ausfallen, so können sie mit Hilfe dieser Reaktion leicht entfernt werden und ein bekannter Teil des Filtrates zur Untersuchung verwendet werden. Von den übrigen Metallen kann eigentlich nur Eisen in Betracht

kommen, welches gröfstenteils beim Übersättigen mit Ammoniak zurückbleibt, während Zink in Lösung geht, aber das Eisenoxyd hält einen kleinen Teil Zink unauswaschbar zurück, welches man nun aber auch wieder nur gröfstenteils wiedergewinnen kann durch nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak und Hinzufügen dieses Filtrates zu dem ersten Filtrate. Sicherer wird Eisen durch Kochen mit Natriumacetat und Filtrieren in der Siedhitze durch einen Kochtrichter entfernt, in dem Mafse jedoch, in welchem die Flüssigkeit sich unter die Siedhitze abkühlt, geht wieder Eisen in Lösung. Vergleiche auch Kalium sulfuratum.

Mit Kaliumferrocyanid.

Das Zink wird aus ammoniakalischer Lösung mit einer gemessenen Menge Normalkaliumferrocyanidlösung im Überschusse gefällt und in einem Teile des Filtrates der Überschufs des Fällungsmittels mit Permanganatlösung bestimmt, wie bei Ferrum sulfuricum. Die beiden chemischen Gleichungen veranschaulichen den Vorgang. Zunächst fällt das gelbe Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) das Zink als Zinkferrocyanid, der Kristallwassergehalt beider Salze ist aufser Betracht gelassen.

$$FeCy_6K_4 + 2SO_4Zn = FeCyZn_2 + 2SO_4K_2.$$

Der Überschufs des gelben Blutlaugensalzes bleibt in Lösung und wird mit Permanganat gemessen. Siehe Ferrum sulfuricum. Das Permanganat wirkt bei dieser Anwendung nur durch seinen abspaltbaren Sauerstoff, wir können deshalb statt Permanganat nur Sauerstoff in die Formel setzen.

$$2FeCy_6K_4 + O = Fe_2Cy_{12}K_6 + OK_2.$$

Aus dem gelben Blutlaugensalz Kaliumferrocyanid entsteht rotes Blutlaugensalz Kaliumferricyanid.

Aus den Formeln ist ersichtlich, dafs 1 At. Sauerstoff 2 Mol. Kaliumferricyanid entsprechen, und dafs, wenn das Permanganat monovalent ist, d. h. wenn 1000 ccm eine 1 At. H äquiv. Menge Sauerstoff abgeben, 1000 ccm gleich sind 1 Mol. Kaliumferrocyanid. Steht das Kaliumferrocyanid auch monovalent, d. h. enthält es nach obiger Erklärung 1 Mol. in 1000 ccm, so kann das Permanganat direkt vom Kaliumferrocyanid abzogen werden.

Nach der ersten chemischen Gleichung fällt 1 Mol. Kaliumferrocyanid, welches gegen Permanganat monovalent wirkte, 2 At. Zink, welche vierwertig sind, folglich entspricht 1 Mol. oder 1000 ccm monovalentes Kaliumferrocyanid 2 At. Zink, resp. 2 Mol. Zinksulfat = 574 g oder 1 ccm Kaliumferrocyanid = 0,574 g Zinksulfat und 1 ccm $^1/_{10}$Kaliumferrocyanid = 0,0574 g Zinksulfat.

Mifst man das im Überschufs zugesetzte Kaliumferrocyanid nicht mit Normalpermanganatlösung sondern mit unsrer volumetrischen Lösung zurück, so verlangt die Berechnung andre Zahlen, zunächst kann man dann nicht die verbrauchten Kubik-

centimeter direkt von dem Normalkaliumferrocyanid abziehen, vielmehr ist folgende Umrechnung erforderlich.

Bei **Ferrum sulfuricum** haben wir gesehen, dafs 1 ccm der volumetrischen Permanganatlösung, welche 1 g in 1000 ccm enthält, gleich ist 0,01 342 g Kaliumferrocyanid. Eine Normalkaliumferrocyanidlösung würde aber $^1/_{1000}$ Mol. dieser Verbindung in 1 ccm oder 0,424 g enthalten, folglich ist das Verhältnis der Stärke einer Permanganatlösung von 1 g in 1000 zu einer normalen Lösung dem Kaliumferrocyanid gegenüber wie 0,01 342 zu 0,424 oder $\frac{0,424}{0,01\,242} = 31,6$ ccm unsrer volumetrischen Permanganatlösung sind gleich 1 ccm einer normalen Lösung, oder hat man mit $^1/_{10}$Lösung gearbeitet, so sind 3,16 ccm gleich 1 ccm normaler Lösung. Zu demselben Resultat kommt man, wenn man annimmt, dafs die $^1/_{10}$Normalpermanganatlösung, welche in gleichen Volumen gleichwertig ist, mit $^1/_{10}$Normalkaliumferrocyanidlösung in 1000 ccm 3,16 g Kaliumpermanganat enthält; wenn sie nun nur 1 g enthält, so sind 3,16 ccm der letztern gleich 1 ccm der erstern. Man wird also die zum Zurückmessen des zuviel zugesetzten $^1/_{10}$Normalkaliumferrocyanides verbrauchten Kubikcentimeter volum. Permanganatlösung durch 3,16 dividieren müssen, alsdann kann man dieselben direkt von dem überschüssigen $^1/_{10}$Normalkaliumferrocyanid abziehen.

Alkalimetrisch. Das Zink würde man nicht aus der Menge Säure, welche dasselbe zu sättigen im stande ist, messen können, wenn wir nur auf die schon mehrfach angewandten Indikatoren, Lakmus, Phenolphtaleïn und Kochenille allein angewiesen wären, denn auch die neutralen Salze des Zinks reagieren diesem gegenüber sauer. In solcher Lage ist das Kieffersche Reagens anwendbar, dasselbe enthält als wirksamen Bestandteil Kupferoxyd gelöst in Ammoniak.

Hat man nun das Zink als Karbonat gefällt und ausgewaschen, so löst man es in einem gemessenen Überschusse von Normalsäure und bestimmt den Überschufs mit Kiefferschem Reagens zurück in der Weise, dafs man so lange von demselben aus einer Bürette zufliefsen läfst, bis eine auf schwarzer Unterlage leicht erkennbare schwache Trübung entsteht. Die Wirkung des Reagens ist die, dafs, so lange ungebundene Säure vorhanden ist, das Kupferoxyd sowohl wie das Ammoniak mit derselben lösliche Verbindungen bilden; sobald nur gesättigte Verbindungen in Lösung sind, fällt das Ammoniak des Kiefferschen Reagens aus der Zinkverbindung Zink aus und geht selbst in Ammoniumsulfat über, hierdurch verlieren aber sowohl das Zink des Zinksulfates als auch das Kupferoxyd des Kupferoxydammoniaks ihre Lösungsmittel und fallen aus, welche Erscheinung anzeigt, dafs keine freie Säure mehr zu deren Lösung vorhanden ist.

Ist eine beliebige Lösung des Kiefferschen Reagens mit

Normalsäure durch Probieren gleichwertig gestellt worden, so kann natürlich auch das verbrauchte KIEFFERsche Reagens direkt von der angewandten Säure in Abzug gebracht werden, und der Rest hat gedient das Zinkkarbonat zu lösen; von diesem Reste entspricht, da Zink zweiwertig ist, 1 ccm $^1/_2 \times \frac{287}{1000} = 0{,}1435$ g Zinksulfat.

Anhang.

Harn.

Freie Säure.

Die freie Säure, welche nach LIEBIG von Phosphorsäure, durch die Harnsäure in Freiheit gesetzt, herrührt, kann wegen der Färbung des Harns nicht mit Lakmus als Indikator bestimmt werden. Man prüft dann besser nach jedem Zusatz von Normalalkali einen herausgenommenen Tropfen auf empfindlichem Lakmuspapier.

Man erfährt auf diese Weise natürlich nicht die Natur der Säure, wozu ja auch nicht die volumetrische, sondern die qualitative Analyse bestimmt ist, wohl aber die Äquivalenz der Säure. Die Möglichkeit, auf diese Weise die Ab- und Zunahme der Säure bestimmen zu können, genügt zur Beurteilung gewisser pathologischer Zustände.

Kochsalz nach MOHR.

Der Kochsalzgehalt des Harns kann nicht im ursprünglichen Harn nach der bei Natrium chloratum angegebenen Methode mit Chromatlösung als Indikator bestimmt werden, weil neben dem Chlor noch Harnsäure, Farbstoffe gefällt werden, welche natürlich auch Silberlösung in Anspruch nehmen, welche irrtümlich als dem Chlor zukommend in Rechnung kommen würden; ferner ist der Niederschlag wegen des mitfallenden Harnfarbstoffes so stark gefärbt, dafs der Übergang der weifsen in rotbraune Farbe nicht mehr erkennbar ist. Man hat vorgeschlagen, sich hiervon unabhängig zu machen durch vorheriges Eindampfen des Harns mit wenig Salpeter und schwaches Glühen des Rückstandes, wodurch allerdings eine farblose Lösung erzielt werden kann, aber der Verlust an Natriumchlorid durch Verflüchtigung ist zu grofs, um vernachlässigt zu werden, auch ist es schwer, die Lösung, die durchs Schmelzen mit Salpeter alkalisch geworden ist, wieder vollkommen neutral zu machen, wie es die Methode verlangt.

Kochsalz nach VOLHARD.

Die kürzeste und dabei sicherste und ungleich angenehmere Methode, weil schwache Prävalenz von Salpetersäure gestattet ist, ist die bei Natrium chloratum angeführte Methode von

Volhard, die darin besteht, dafs in einer mit Ferrisalzlösung versetzten Lösung von Silbernitrat bei allmählichem Zusatz einer verdünnten Lösung von Ammoniumsulfocyanid (Rhodanammonium) erst dann eine bleibende, durch die Bildung von Ferrisulfocyanid hervorgerufene Rötung eintritt, wenn alles Silber als Silbersulfocyanid ausgefällt ist, oder mit andern Worten, wenn dem zufliefsenden Sulfocyan die Wahl zwischen Silber und Eisen gelassen ist, dasselbe zuerst an das Silber geht und erst nach dessen vollständiger Sättigung ans Eisen. Die grofse Annehmlichkeit der Methode besteht darin, dafs nicht vollkommene Neutralität verlangt wird, sondern wenig Salpetersäure vorwalten darf. Diese Verhältnisse lassen sich leicht herbeiführen, wenn man den zu untersuchenden Harn zunächst mit $^1/_{10}$Normalsilberlösung übertitriert, d. h. mehr zusetzt, als zur Fällung des Chlors erforderlich ist, und alsdann, nach Zusatz einer gewissen Menge der als Indikator dienenden, salpetersäurehaltigen Ferrisalzlösung so lange eine mit der $^1/_{10}$Silberlösung volumetrisch gleichgestellte $^1/_{10}$Normalrhodanammoniumlösung zufliefsen läfst, bis eine einige Zeit andauernde hellbräunliche Färbung das Ende der Bildung von Silbercyanid und den Anfang des Entstehens von Eisensulfocyanid anzeigt; an diesem Punkte hat das Sulfocyanid alles überschüssig zugesetzte Silber gefällt, dieses vom Gesamtsilber abgezogen, läfst den Teil, der allein zur Fällung des Chlors gedient hat, und es entspricht hiervon 1 ccm $^1/_{10}$Normalsilbernitratlösung 0,00585 g Natriumchlorid ClNa.

Diese auch bei Natrium chloratum beschriebene Bestimmung des Chlors nach Volhard ist von mehreren Chemikern der Anwendung auf den Harn adaptiert worden. Es kam dabei hauptsächlich darauf an, von dem Farbstoff, welcher mit dem Chlorsilber niederfällt, demselben die rein weifse Farbe benimmt und dadurch den Beginn des Entstehens des roten Ferrirhodanides schwer erkennen läfst, unabhängig zu werden. Dies erreicht Arnold auf folgende Weise.

Eine Mischung von 100 ccm Harn mit 100 ccm Barytwasser werden filtriert; es ist nur nötig, einen Teil abzufiltrieren und von diesem einen genau gemessenen Teil, etwa 50 ccm, entsprechend 25 ccm Harn, zur weiteren Untersuchung zu nehmen. Dieser Teil wird mit Salpetersäure schwach angesäuert, etwas Eisenalaunlösung zugesetzt (das wenige ausfallende Baryumsulfat schadet nicht, will man es vermeiden, so setze man Ferrinitrat zu), und 3—4 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung (1 : 30) zugefügt. Beim Erhitzen und weitern Zusatz einiger Tropfen der Permanganatlösung, wenn nötig, noch etwas Salpetersäure und zuletzt nach Zerstörung des überschüssigen Permanganates durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol erhält man eine fast wasserhelle Flüssigkeit, die nach Volhard wie bei Natrium chloratum bestimmt werden kann.

Aber die Oxydation des Harns scheint eine äufserst rasche Umsetzung des Chlorsilbers mit dem Ferrirhodanid zu begünstigen, da die rote Färbung bei kraftigem Umschütteln wieder verschwindet. Um hiervon unabhängig zu sein, wird man nach dem Silberzusatz einen aliquoten Teil abfiltrieren und mit dem Filtrate wie oben weiteroperieren, das störend wirkende Silberchlorid ist so aus der Flüssigkeit entfernt.

SALKOWSKI verdünnt in einem 100ccm-Kolben 10 ccm Harn auf ungefähr 60 ccm, setzt 2 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. (statt welcher man auch das offizinelle Acidum nitricum nehmen kann) hinzu und läfst 15 ccm einer Silberlösung zufliefsen, von welcher 1 ccm gleich ist 0,01 g Natriumchlorid. Da es nicht ratsam ist, aufser der volumetrischen noch eine andre Silberlösung vorrätig zu halten, so kann man ebensowohl die volumetrische Lösung verwenden. 1 ccm der $^{1}/_{10}$Normalsilberlösung zeigt 0,00585 g Natriumchlorid an, ist also etwas mehr als halb so stark, wie die von SALKOWSKI vorgeschriebene Lösung. Nimmt man daher 30 ccm statt 15 ccm, so erreicht man denselben Zweck, und man kann bei der Ausrechnung des Gewichtes des gefundenen Natriumchlorides die bei Natrium chloratum gegebenen Zahlen zu Grunde legen, 1 ccm $^{1}/_{10}$Normalsilberlösung ist gleich 0,00585 g Natriumchlorid. Man schüttelt kräftig um, bis der Niederschlag zusammengeballt ist, füllt bis zur Marke und filtriert 80 ccm in einem Kolben von etwa 250 ccm ab, versetzt mit einer Eisenammoniakalaunlösung und bestimmt den Überschufs des Silbers nach VOLHARD.

Nach SALKOWSKI ist das Veraschen, wie auch oben schon einmal angeführt ist, ungenau, da Alkalichloride sich verflüchtigen können, sowie auch mit Rücksicht darauf, dafs STEINHAUER chlorhaltige organische Substanzen im Harn nachgewiesen hat, deren Chlorgehalt beim Einäschern mit Salpeter irrtümlich als Natriumchlorid in Rechnung käme.

Kochsalz nach LIEBIG.

Läfst man Natriumchlorid zu Mercurinitrat hinzutreten, so findet Wechselzersetzung statt, und es bilden sich Natriumnitrat und Mercurichlorid so lange, bis alles Natriumchlorid bei fortwährendem Zuströmen des Mercurinitrates in Natriumnitrat verwandelt ist, von diesem Punkte an kann erst freies Mercurinitrat unzersetzt in der Flüssigkeit bestehen. Nun sehen wir unten bei der Harnstoffbestimmung nach LIEBIG resp. PFLÜGER, dafs Mercurinitrat, nicht aber Mercurichlorid mit Harnstoff selbst in schwach vorwaltender Salpetersäure einen Niederschlag verursacht. Der immer im Harn vorhandene Harnstoff dient also als Indikator; indem er den Beginn des Entstehens eines Niederschlages anzeigt, gibt er uns die Vollendung der Wechselwirkung zwischen Kochsalz und Mercurinitrat zu erkennen.

An der Einfallstelle ist Mercurinitrat lokal im Überschusse und kann daselbst der Niederschlag von Harnstoff und Quecksilber-

oxyd entstehen, der jedoch beim Umrühren durch noch vorhandenes Kochsalz wieder in obigem Sinne zersetzt wird. Geschieht dies nicht mehr, so ist alles Kochsalz erschöpft.

Der auch in diesem Falle wie bei der Harnstoffbestimmung schädlichen Phosphorsäure entledigt man sich wie dort durch Zugeben von 20 ccm der Barytmischung zu 40 ccm Harn und Filtrieren durch ein trockenes Filter. Die Barytmischung besteht aus einem Gemisch von 1 Vol. kalt gesättigter Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser. Nimmt man vom Filtrate 30 ccm, so entsprechen diese 20 ccm Harn.

Die Anfertigung der hierzu erforderlichen Mercurinitratlösung findet sich bei Lösungen zu volumetrischen Prüfungen.

Aus dem Umstande, dafs sich 2 Mol. Kochsalz mit 1 Mol. Mercurinitrat umsetzen,

$$2ClNa + (NO_3)_2Hg = 2NO_3Na + Cl_2Hg,$$

und dafs zu der volumetrischen Lösung 17,06 g Quecksilber zu 1000 ccm verwendet werden, läfst sich genau die Wirkung von 1 Kubikcentimeter berechnen, und man wird finden, dafs 1 ccm volumetrische Mercurinitratlösung gleich ist 0,01 g ClNa Natriumchlorid.

Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure ist bei Natrium phosphoricum beschrieben und kann daher bezüglich der Einzelheiten der Ausführung auf dort verwiesen werden. Hier sei nur noch bemerkt, dafs bei der volumetrischen Bestimmung mit Uranlösung der Harn nur möglichst wenig freie Essigsäure enthalten darf, denn die Essigsäure verzögert die Entstehung des durch Kaliumferrocyanid hervorzurufenden braunen Niederschlages zur Erkennung des Vorwaltens von Uran in der Flüssigkeit sehr bedeutend. Man wird daher etwa 50 ccm Harn mit Natriumacetat versetzen, und wenn der Harn von Natur viel freie Säure enthielt, mit Ammoniak bis zur nur noch erkennbaren sauren Reaktion versetzen; war aber der Harn von Natur alkalisch, oder nach längerem Stehen durch Zersetzung des Harnstoffes von vorwaltendem Ammoniumkarbonat alkalisch geworden, so hat er jedenfalls auch einen Bodensatz fallen lassen, welcher Phosphorsäure enthält, weil die Erdphosphate und das Magnesiumammoniumphosphat in ammoniakalischen Flüssigkeiten unlöslich sind. Ist dies der Fall, so mufs man die Phosphate mit Salzsäure wieder in Lösung bringen und einige Zeit kochen, um alle Kohlensäure zu verjagen, weil deren Gegenwart das Einstellen der Flüssigkeit auf möglichst schwach saure Beschaffenheit von vorwaltender Essigsäure beim Prüfen mit Lakmuspapier behindert. Nachdem alle Kohlensäure weg ist, versetzt man mit Ammoniak bis zur nur noch erkennbaren sauren Reaktion, setzt alsdann noch wenig Ammonium- oder Natriumacetat zu, und alsdann kann die Bestimmung mit Uran beginnen. Die der Uranlösung entsprechenden Werte sind a. a. O. angegeben.



Ammoniak. Der Ammoniakgehalt des Harns kann zur Beurteilung gewisser pathologischer Zustände, z. B. bei Urämie, sehr wichtig werden. Die Bestimmung des Ammoniaks ist deshalb mit Schwierigkeiten verbunden, weil der Harnstoff sehr leicht in Ammoniumkarbonat zerfällt und dieses nicht ursprünglich vorhandene, sondern erst entstandene Ammoniak ja nicht gemessen werden soll, sondern das Ammoniak, welches neben Harnstoff vorhanden ist. Diese Umwandlung des Harnstoffes kann schon durch bloſses Kochen des normalen sauren Harns stattfinden, und zwar durch Einwirkung des sauren phosphorsauren Natrons auf den Harnstoff, dessen beim Zerfallen entstehendes Ammoniak zunächst Ammoniumnatriumphospat (phosphorsaures Natron-Ammon) bildet, welches beim Kochen Ammoniak abgibt; ferner zerfällt der Harnstoff durch Einwirkung der Fermente des Harns leicht und rasch, und zwar bei Sommertemperatur rascher als im Winter. Bei gewissen pathologischen Zuständen, z. B. Blasenkatarrh, kann diese Umänderung des Harnstoffes durch Gärung schon in der Blase vor sich gehen. Will man daher frei von allen Einwendungen den Ammoniakgehalt bestimmen, den die Nieren absondern, so muſs man nur frischgelassenen, nicht zu lange in der Blase gewesenen Harn verwenden und die Entstehung von Ammoniak aus Harnstoff verhindern. Man erreicht dies, wenn man den Harn mit dem gleichen Volum Liquor Plumbi subacetici versetzt, wodurch alle Farbstoffe und Fermente gefällt werden und dadurch der Harnstoff nicht mehr zerfallen wird.

Vor der Verwendung muſs der Niederschlag abfiltriert werden. Man wird also wieder am besten 50 ccm Harn nehmen, mit 50 ccm Bleiessig versetzen, 50 ccm in eine flache Kristallisierschale abfiltrieren und den Rest wegwerfen. In dem 50 ccm Filtrat sind 25 ccm Harn enthalten, denen man ungefähr 10 ccm Kalkmilch beimischt. Über die Kristallisierschale legt man ein Glasdreieck oder einen Glasstreifen, welcher als Träger für eine kleinere, etwa den halben Durchmesser habende Kristallisierschale dienen soll. In diese kleinere Schale gibt man aus einer genauen Pipette 20 ccm $^1/_{10}$Normalschwefelsäure und stellt sie über die gröſsere. Das Ganze überstürzt man mit einer luftdicht schlieſsenden Glasglocke, nach 48 Stunden ist sämtliches durch den Kalk frei gewordene Ammoniak aus dem Harn abgedunstet und in der oberen Schale von der Schwefelsäure gebunden worden. Es erübrigt jetzt nur noch, die nicht gebundene Schwefelsäure mit $^1/_{10}$Normalammoniak oder -Kali zurückzumessen. Von dem durch das Ammoniak des Harns gesättigten Teile der $^1/_{10}$Normalschwefelsäure entspricht jeder Kubikcentimeter 0,0017 g NH_3 Ammoniak.

Nimmt man die Gesamtmenge des in 24 Stunden entleerten Harns zu 1500 ccm, und die in derselben Zeit von einem erwachsenen gesunden Manne im normalen Zustande produzierte

Ammoniakmenge zu ungefähr $^3/_4$ g, oder als Beispiel einer Berechnung genau zu 0,75 g an, so werden alsdann in den zur Untersuchung kommenden 25 ccm 0,0125 g NH_3 enthalten sein und diese $\frac{0,0125}{0,0017} = 7,35$ ccm $^1/_{10}$Normalschwefelsäure sättigen.

Beachtung verdient bei der Ermittelung des Ammoniaks, dafs dessen Abscheidung sehr grofsen Sckwankungen in den verschiedenen Tageszeiten unterliegt, und dafs auch natürlich ammoniakhaltige Medikamente, sowie bei der Häufigkeit des Vorkommens des Ammoiaks in der Pflanzenwelt, z. B. im Rettig, der Genufs gewisser Speisen einen wesentlichen Einflufs übt.

Harnstoff.

Eine Lösung von Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) bringt in einer Harnstofflösung einen auch bei Gegenwart von wenig freier Salpetersäure weifsen flockigen Niederschlag hervor. Mercurichlorid (Sublimat) erzeugt dagegen in schwach sauren Harnstofflösungen keinen Niederschlag. Auf diese Reaktionen ist von Liebig eine quantitative Bestimmung des Harnstoffes gegründet worden, welche von Pflüger noch verbessert worden ist. In dem Harne ist immer Kochsalz vorhanden, das deshalb störend wirkt, weil sich das Natriumchlorid mit Mercurinitrat umsetzt zu Natriumnitrat und Mercurichlorid, welches, wie oben schon gesagt, Harnstoff nicht fällt. Das Natriumchlorid würde also einen Mehrverbrauch an Quecksilberlösung zur Folge haben, der irrtümlich dem Harnstoff zugeschrieben würde. Auch Harnsäure, Farbstoffe und Phosphorsäure wirken störend. Man entledigt sich dieser auf folgende Weise. Man nimmt 50 ccm Harn in ein 100ccm-Kölbchen und setzt so lange von einer Barytmischung zu als noch ein Niederschlag entsteht. Die Barytmischung wird erhalten durch Vermischen von 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser mit 1 Vol. kalt gesättigtem Baryumnitrat, man bewahrt sie in einer gut schliefsenden Flasche. Man verdünnt, wenn durch die Barytmischung kein Niederschlag mehr erfolgt und ein kleiner Überschufs von Baryt in der Lösung vorwaltet, bis zur Marke und filtriert nach dem Umschütteln ab. Man vermeide ein Übermafs der Barytmischung damit nicht bei dem späteren Zusatz von Natriumbikarbonat der Niederschlag unnötig durch Ausfallen von Baryumkarbonat vermehrt und die Erkennung der gelben Farbe erschwert werde. Der Harn ist also jetzt aufs doppelte Volum verdünnt und Phosphorsäure, Harnsäure, Schwefelsäure entfernt. Es erübrigt jetzt noch das Chlor zu entfernen. Aus einer früheren Chlorbestimmung läfst sich ganz genau berechnen, wie viel von der volumetrischen $^1/_{10}$Normalsilberlösung nötig ist, um alles Chlor zu fällen, diese Menge Silberlösung setzt man, nachdem 20 ccm des mit Barytmischung gefällten Harns (entsprechend 10 ccm ursprünglichem Harn) mit Salpetersäure vorsichtig schwach sauer gemacht sind, auf einmal zu und beginnt nun mit der Queck-

silberlösung den Harnstoff zu bestimmen. Das später zuzusetzende Natriumkarbonat wirkt nicht auf das Silberchlorid, es braucht deshalb nicht durch Filtration getrennt zu werden. Man kann auch umgekehrt erst das Chlor mit Silber fällen und das Filtrat mit der Barytmischung behandeln, wodurch alsdann ein etwaiger überschüssiger Silbergehalt mitgefällt wird. Man kann nicht mit Silber- und Barytlösung gleichzeitig in der Flüssigkeit fällen und gemeinschaftlich abfiltrieren wollen, weil die immer vorhandene Harnsäure das Chlorsilber bei Gegenwart von Baryt reduzieren und Chlor wieder in Lösung gehen würde. Die Anfertigung der Quecksilberlösung ist bei den „Lösungen zu volumetrischen Prüfungen" zu finden.

Das Ende der Wechselwirkung zwischen Quecksilber und Harnstoff läſst sich nicht direkt in der Untersuchungsflüssigkeit beobachten, sondern man muſs von Zeit zu Zeit einen Tropfen herausnehmen und denselben mit Natriumbikarbonat übersättigen. Die Flüssigkeit ist nämlich schon anfänglich sauer und wird immer saurer nach Zusatz der Quecksilberlösung, weil diese auch freie Säure enthält und auch die an Quecksilber gebundene Salpetersäure bei der Entstehung der Verbindung von Harnstoff-Quecksilberoxyd teilweise frei wird. In dieser freien Säure bleibt die Verbindung teilweise gelöst und fällt bei Neutralisieren der Säure als weiſser Niederschlag heraus. Ist jedoch, auſser dem Quecksilber in der Verbindung, schon überschüssiges Mercurinitrat vorhanden, so fällt bei Zusatz von Natriumbikarbonat auch gelbes Mercurihydroxyd (Quecksilberoxydhydrat) heraus, bei welcher Erscheinung der Endpunkt der Wechselwirkung zwischen Quecksilber und Harnstoff schon teilweise überschritten ist. Liebig hat die freie Säure von Zeit zu Zeit mit Barytwasser oder Natriumkarbonat neutralisiert. Pflüger findet nun, daſs der Eintritt der Endreaktion alsdann wesentlich früher erfolgt, und schreibt deshalb vor, gegen den Schluſs der Filtrierung auf einmal zu neutralisieren. Diese Methode nennt Pflüger „stetige" im Gegensatz zu der Liebigschen, die er „alternierende" nennt.

Man legt eine Platte von farblosem Glase auf ein schwarzes Tuch und läſst die Quecksilberlösung einflieſsen ohne zu neutralisieren. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen, bringt ihn auf die Glasplatte und legt einen groſsen Tropfen aufgeschwemmtes Natriumbikarbonat daneben, so daſs sie sich berühren, aber nur teilweise mischen. Anfangs bleibt die weiſse Quecksilberlösung weiſs, dann kommt ein Punkt wo sie gelb wird, der noch weit vom richtigen Punkte entfernt ist. Man wartet, bis die gelbe Farbe sich schön ausgebildet hat. Dann rührt man plötzlich mit dem Glasstabe beide Tropfen gut durcheinander. Die gelbe Farbe verschwindet wieder und der Niederschlag wird wieder schneeweiſs. Man läſst alle Tropfen der Vergleichung halber stehen. Besonders gut sieht man die Farbe,

wenn man durch Neigung der Platte den Niederschlag, der fast wie Quecksilber rollt, auf ein Häufchen zusammendrängt. Setzt man nun zu der Flüssigkeit weitere Quecksilberlösung, so kommt ein Punkt, wo die gelbe Farbe des Probetropfens bei dem Verrühren des Niederschlages mit Bikarbonat nicht mehr verschwindet. Sobald derselbe gelblich bleibt, ist der Augenblick gekommen, bis zur möglichst schwach sauren Reaktion zu neutralisieren. Man ist nur um wenige Zehntel vom richtigen Punkte entfernt. Hat man lange Zeit gebraucht, um diesen Punkt zu finden, so gelingt oft die Neutralisation nicht mehr, weil die Flüssigkeit durch den Zusatz von Natriumkarbonat, obwohl sie noch stark sauer ist, mehr oder weniger gelb gefärbt erscheint. Es bleibt nichts übrig, als diesen Versuch als eine Annäherungsanalyse zu betrachten und denselben mit einer zweiten Quantität Harn zu wiederholen, in welchen man jetzt das gefundene Volum Quecksilberlösung sofort in einem Strahle einfließen läßt und sofort unter fortwährendem Umrühren neutralisiert. Hat man vorhin mit einer beliebigen oder Normal-Natriumkarbonatlösung aus einer Bürette neutralisiert, so weiß man auch jetzt, wieviel erforderlich ist, und kann dadurch die Prozedur wesentlich beschleunigen. Hierauf wird mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren bis die jetzt definitive Endreaktion erscheint. Die Erscheinung wird nach der Neutralisation sehr deutlich, weil in dem Probetropfen nicht viel weißer Niederschlag mehr entstehen kann, der die gelbe Farbe des Mercurihydroxydes verdünnen würde. Aus der Zusammensetzung des entstehenden Niederschlages

$$2(CH_4N_2O),N_2O_5 + 4HgO$$

und aus dem Umstande, daß die volumetrische Mercurinitratlösung 71,5 g Quecksilber in 1000 ccm enthält, berechnet sich leicht, daß 1 ccm der volum. Mercurinitratlösung gleich ist 0,01 g Harnstoff.

Die Anfertigung der Mercurinitratlösung findet sich bei den Lösungen zu volumetrischen Prüfungen.

Harnzucker

Die Bestimmung des Zuckers ist ausführlich bei Saccharum beschrieben, und bedarf es hier nur noch der Erwähnung einiger störenden Einflüsse und der Beseitigung derselben. Der Harnzucker braucht nicht wie Rohrzucker invertiert zu werden, er reduziert die alkalische Kupferlösung direkt; aber im Harn kommen noch andre Substanzen, Pigmente, Phosphorsäure etc. vor, welche störend wirken und deshalb vorerst entfernt werden müssen. Man mißt zu dem Zwecke 100 ccm Harn ab, gießt denselben in einen 200ccm-Kolben, gibt Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion zu, füllt bis zur Marke, schüttelt um und filtriert in die Bürette. Der Kalk entfärbt den Harn nicht vollkommen, besonders nicht, wenn er stark gefärbt ist, es ist deshalb in allen Fällen besser, den abgemessenen 100 ccm Harn so

lange Liquor Plumbi subacetici zuzufügen, als noch ein Niederschlag entsteht, wenn dies nicht mehr der Fall ist bis zur Marke wie vorhin anzufüllen und in die Bürette zu filtrieren. Das basische Bleiacetat entfärbt den Harn vollständig und beseitigt alle sonstigen störend wirkenden Körper. Da namentlich im Anfange der Operation das Kupferoxydul sich äufserst langsam absetzt und deshalb die Beobachtung der überstehenden Flüssigkeit Schwierigkeit bietet, jedenfalls langes Warten verlangt, hat man vorgeschlagen, von Zeit zu Zeit einen Probetropfen mit einem Glasstabe herauszunehmen und diesen auf eine doppelte Lage Filtrierpapier fallen zu lassen. Hierdurch wird von der obersten Lage der Niederschlag zurückgehalten, und nur die Lösung gelangt bis ins unterste Papier, auf letzterem prüft man, nachdem man die nasse Stelle mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz betropft hat, ob nach dem Austrocknen über der Flamme eine rosafarbene Zone entsteht, worin der Beweis liegt, dafs noch Kupfer in Lösung ist. Bei den letzten Spuren noch gelösten Kupfers wird die Erscheinung deutlicher, wenn zudem noch 1 Tropfen verdünnte Essigsäure gesetzt wird. Tritt die Rosafärbung nicht mehr auf, so ist alles Kupfer gefällt und somit der Endpunkt erreicht; es tritt dann wohl eine blaue Farbe von der Zersetzung des Blutlaugensalzes durch Essigsäure auf. Jedenfalls kann man mittels dieser Probe mit Blutlaugensalz die Flüssigkeit so lange prüfen, als sich dieselbe nur langsam klärt. Bei der Wiederholung des Versuches kann man sogleich bis nahe an die Grenze Zuckerlösung zufliefsen lassen, und man wird immer finden, dafs nahe am Endpunkte die Klärung so rasch vor sich geht, dafs andre Hilfsmittel als das Beobachten der blauen Farbe der Flüssigkeit nicht erforderlich sind.

Die Berechnung des Zuckergehaltes ist insofern etwas abweichend von der des Rohrzuckers, als beide verschiedene Molekulargewichte haben. Es entspricht 1 ccm Fehlingscher Lösung 0,005 g Harnzucker. Angenommen, man habe 100 ccm Harn mit Bleisubacetat versetzt, auf 200 ccm verdünnt und davon auf 30 ccm Fehlingsche Lösung 25 ccm Harn verbraucht, so entsprechen die 30 ccm Fehlingsche Lösung $30 \times 0{,}005 = 0{,}15$ g Harnzucker; diese sind in 25 ccm Harn enthalten, folglich sind in 100

$$25 : 0{,}15 = 100 : x$$

0,6 g enthalten, und da der Harn aufs doppelte Volum verdünnt war, hat er 1,2 % Zucker.

Wasser.

Ammoniak. Die aufserordentliche Empfindlichkeit des Nesslerschen Reagens (alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung) gegen Ammoniak wird mit Vorteil benutzt, die äufserst kleinen Spuren von

Ammoniak in Trinkwasser noch mit genügender Schärfe zu bestimmen. Das Ammoniak ist so verbreitet, besonders in der Luft des chemischen Laboratoriums, und hat so sehr die Eigenschaft sich namentlich in porösen Körpern, wie z. B. Filtrierpapier, festzusetzen, dafs man, um vor additionellem Ammoniak sich zu schützen, nur mit der gröfsten Vorsicht verfahren mufs. So mufs man, wenn Filtrierpapier zur Verwendung kommen sollte, dasselbe vorher mit ammoniakfreiem destillierten Wasser auswaschen. Der Gehalt des Wassers an Ammoniak darf bei dieser Bestimmung nur zwischen 1 und 500 Millionenteilen schwanken. Durch den Zusatz des Nesslerschen Reagens dürfen keine andern Niederschläge entstehen, denn die durch dasselbe mit Ammoniak erzeugte Verbindung ist unlöslich, setzt sich jedoch der ungeheuer feinen Verteilung wegen innerhalb mehrerer Stunden nicht ab, fällt aber vollständig zu Boden, wenn aufser ihr noch ein andrer Niederschlag entsteht. Deshalb ist es nötig, vorher alles auszufällen, was einen Niederschlag erzeugen kann. Zu dem Zwecke vermischt man 300 ccm Wasser mit 5 ccm der als Reagens vorgeschriebenen Lösung von Natriumkarbonat (1 : 4) und mit 3 ccm Liquor Natri caustici, schüttelt um und stellt mehrere Stunden beiseite, wo alsdann der Niederschlag vollständig abgesetzt ist und die überstehende klare Lösung zur Untersuchung gelangen kann. Zur weiteren Prüfung sind 2 vollkommen gleiche Cylinder von ungefähr 25—28 mm Durchmesser erforderlich. In einen Cylinder gibt man 100 ccm des geklärten Wassers und vermischt mit 1 ccm Nesslerschem Reagens; erscheint die Farbe nur gelb, so hat das Wasser die richtige Konzentration, erscheint die Farbe rot oder dunkelrotgelb, so mufs es verdünnt werden bis es nur eine gelbe Farbe zeigt. Jetzt mufs die Intensität der Färbung verglichen werden mit derjenigen, die man in dem zweiten Cylinder gleicher Beschaffenheit mit bekannter Ammoniakflüssigkeit unter denselben Verhältnissen hervorgerufen hat. Zur Darstellung einer bestimmten Ammoniaklösung wägt man genau 3,147 g reines, bei 100° C. getrocknetes Ammoniumchlorid in 1 l ammoniakfreiem Wasser und bewahrt dasselbe auf. Bei dem Versuche werden 50 ccm dieser Lösung zu 1 l verdünnt, hiervon enthält jetzt 1 ccm = 0,05 Milligramm oder 0,00005 g Ammoniak. In den Vergleichscylinder gibt man jetzt 100 ccm ammoniakfreies destilliertes Wasser und 1 ccm der verdünnten Salmiaklösung und 1 ccm Nesslersches Reagens. Ist die Farbe des Vergleichscylinders dunkler, so wiederholt man mit 0,5 ccm Salmiaklösung und sucht auf solche Weise in grofsen Sprüngen mit 0,5 ccm mehr oder weniger der Farbe des Versuchswassers nahe zu kommen, hat man die Grenze innerhalb der grofsen Sprünge erreicht, so kann man in kleinen Sprüngen weitergehen. Die Farbe wird am besten beobachtet, wenn man beide Cylinder

auf ein weifses Papier stellt und von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule schaut. Die Berechnung ist deshalb einfach, weil bei gleicher Farbe auf gleichen Ammoniakgehalt geschlossen wird.

Das NESSLERsche Reagens wird dargestellt durch Auflösen von 50 g Kaliumjodid in 50 ccm heifsem destilliertem Wasser. Beim Zugeben einer konzentrierten heifsen Mercurichloridlösung entsteht ein roter Niederschlag, der sich aber in unzersetztem Kaliumjodid beim Umrühren wieder auflöst. Ist so viel zugegeben, dafs der Niederschlag anfängt sich nicht mehr zu lösen, so filtriert man und vermischt mit einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser, setzt noch ungefähr 5 ccm der oben angewandten Mercurichloridlösung zu und verdünnt auf 1 l, nach vollständigem Klären der Flüssigkeit nach genügend langem Stehen füllt man sie in wohlverschlossene Flaschen. Ein später sich bildender Bodensatz hindert die Anwendung des Reagens nicht.

Chlor. Die Chlorbestimmung ist bei Natrium chloratum nach der Methode von VOLHARD so ausführlich beschrieben, dafs es genügt auf dort zu verweisen. Das zu untersuchende Wasser könnte alkalisch sein, da die Methode schwach saure Beschaffenheit verträgt, so kann man mit Salpetersäure schwach sauer machen. Man nimmt etwa 100 ccm Wasser, setzt volum. $^1/_{10}$Silberlösung im Überschusse zu, setzt etwas einer chlorfreien Eisensesquioxydlösung, z. B. Eisenalaunlösung, hinzu und mifst nun mit $^1/_{10}$-Normalrhodanammoniumlösung so lange zurück, bis der Niederschlag eine rotbräunliche Färbung annimt. Die mit Ammoniumrhodanid zurückgemessene Silbermenge wird von der ursprünglichen zugesetzten in Abzug gebracht, und von dem Reste entspricht 1 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung = 0,00585 g ClNa Natriumchlorid.

Enthält das Wasser sehr wenig Natriumchlorid, so verdampft man in einer reinen Platin- oder Porzellanschale 500 ccm Wasser allmählich mit Nachgiefsen auf weniger als 100 ccm, füllt in einen 100ccm-Kolben, spült die Schale nach und füllt bis zur Marke. Bei der Berechnung mufs man dieser Konzentration auf $^1/_5$ des ursprünglichen Volums Rechnung tragen.

Salpetersäure nach KUBEL & TIEMANN. 100—300 ccm Wasser werden auf ungefähr 50 ccm eingedampft und diese samt etwa ausgeschiedenen Salzen in einen dickwandigen (um den Atmosphärendruck aushalten zu können) circa 150 ccm fassenden Kolben gebracht, ausgeschiedene Krusten einfach abgespült und der doppelt durchbohrte Kautschuckstopfen mit den beiden Knieröhren aufgesetzt. Man bringt den Inhalt zum Kochen und läfst die Dämpfe durch die rechte Gasleitungsröhre, deren Ende unter die Natronlauge mündet, streichen, nach einiger Zeit drückt man mit den Fingern das Kautschuck zusammen, die Natronlauge wird steigen, und schlägt sie mit einem gelinden Schlage an der zusammengedrückten

Stelle an, so war alle Luft ausgetrieben, und man verschliefst dann mit einem Quetschhahne. Jetzt ziehen die Dämpfe durch das linke Rohr. Glaubt man auch hier die Luft vollständig ausgetrieben, so sperrt man ebenfalls mit Quetschhahn ab, indem man gleichzeitig das untere Ende in Wasser taucht, auch hier wird die Flüssigkeit bis zum Gummischlauch steigen. Die Röhren müssen so dünn gewählt werden, dafs sie kapillarisch wirken, und dadurch das Wasser nicht wieder ausfliefst, wenn das untere Ende aus der Flüssigkeit herausgenommen wird. Hat man in

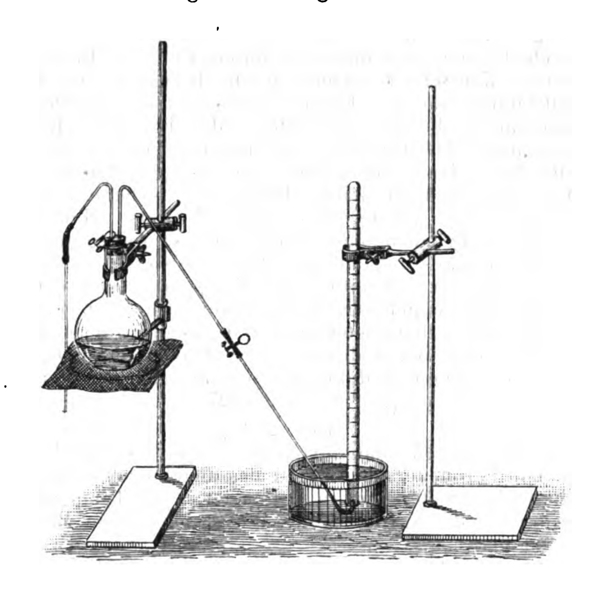


Fig. 26.

dem Augenblicke, als das zweite Rohr geschlossen wurde, die Flamme entfernt, so entsteht aufsen ein Überdruck. Das linke Rohrende taucht man in einem kleinen Becherglase in nahezu konz. Eisenchlorürlösung und läfst durch vorsichtiges Lüften des Quetschhahnes 15—20 ccm einsaugen; damit nicht zu rasch einströmt, hat man das Ende des Glasrohrs, welches in den Kolben ragt, etwas verengt; darauf ersetzt man das Bechergläschen durch ein andres bereit gehaltenes und konz. Salzsäure enthaltendes und läfst wenige Kubikcentimeter der Säure nachsteigen und verschliefst. Jetzt erwärmt man gelinde, schiebt die mit 10pro-

zentiger Natronlauge gefüllte Schale und Rohr heran und hebt das Rohr über die Mündung des Gasentbindungsrohres und ersetzt den Quetschhahn durch die Finger; sobald man einen gelinden Druck verspürt, öffnet man. Die im Prinzip von SCHULZE herrührende Methode wendet Quecksilber als Sperrflüssigkeit an, welches von KUBEL und TIEMANN zweckmäfsig durch 10prozentige Natronlauge ersetzt wurde. Das aus der Salpetersäure entwickelte Stickoxyd wird durch die Wasserdämpfe übergetrieben und sammelt sich in dem in $^1/_{10}$ccm geteilten Rohre an. Die sich kondensierenden Wasser- und Salzsäuredämpfe verursachen ein heftiges Knattern, und damit das Rohr nicht zertrümmert werde, schiebt man über das ganze untere Ende des Entbindungsrohres einen Kautschuckschlauch, der die Berührung von Glas an Glas vollständig hindert. Kommt kein Gas mehr, so nimmt man das Entbindungsrohr ab und entfernt die Flamme. Es bedarf jetzt nur noch das Gasvolum zu messen. Dazu schiebt man unter der Natronlauge einen mit einer Zange gefafsten kleinen Porzellantiegel unter das kalibr. Rohr, hebt es damit heraus und senkt es in einen Cylinder voll reinen Wassers. Hat sich die Temperatur ausgeglichen, und ist das Rohr so weit gesenkt oder gehoben, bis inneres und äufseres Niveau gleich stehen, so liest man das Volum ab und notiert die Temperatur und den Barometerstand. Das abgelesene Volum kann erst nach der Überführung auf Normalbarometerstand, 0° C. Temperatur, und Abzug der Tension des Wasserdampfes der Berechnung zu Grunde gelegt werden. Diese Reduktion geschieht nach der Formel

$$V' = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

In der Formel gibt V′ das korrigierte trockne Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand. V ist das abgelesene Volum, B der beobachtete Barometerstand in Millimeter, t die Temperatur des Wassers und f die Spannung des Wasserdampfes in Millimeter. Für f setzt man

bei 12° C. = 10,5	bei 16° C. = 13,5
„ 13° C. = 11,2	„ 17° C. = 14,4
„ 14° C. = 11,9	„ 18° C. = 15,3
„ 15° C. = 12,7	„ 19° C. = 16,3

Das für V′ sich ergebende Resultat mit 2,418 multipliziert, gibt das Gewicht der Salpetersäure N_2O_5 in Milligrammen. Fällt das Volum sehr gering aus, so war sehr wenig Salpetersäure vorhanden, und empfiehlt es sich dann, ein gröfseres Quantum als oben angegeben, etwa 1 l bis zu 50 ccm einzudampfen.

Die Resultate sind sehr genau, wenn sorgfältig gearbeitet wird, besonders wenn die vollständige Austreibung der Luft durch Wasserdampf beachtet wird.

Die Anwesenheit andrer, auch organischer Körper beeinträchtigt nicht die Genauigkeit der Resultate.

Salpetersäure mit Indigo.

Eine andre, wenn auch nicht so genaue Resultate gebende, aber wegen der Raschheit der Ausführung zu empfehlende Methode der Bestimmung der Salpetersäure beruht auf deren Zerstörungsfähigkeit der blauen Indigofarbe.

Nach dieser von MARX herrührenden und von TROMMSDORF modifizierten Methode werden 25 ccm des zu untersuchenden Wassers rasch mit 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Die rohe konzentrierte Schwefelsäure enthält immer, die sogenannte destillierte Schwefelsäure enthält häufig Spuren von Salpetersäure, worauf bei ihrer Anwendung wohl zu achten ist. Die Mischung der Säure mit dem Wasser geschieht rasch, damit möglichst starke Erwärmung eintritt. Zu dem warmen Gemisch läfst man eine höchst verdünnte Indigolösung fliefsen, so lange, als die blaue Farbe noch verschwindet. Die Oxydationsprodukte des Indigo färben die Flüssigkeit bräunlichgelb, neben dieser Beimischung die bläuliche oder blaugrüne Farbe von unzersetztem Indigo zu erkennen, erfordert einige Übung, die jedoch durch einige wenige Bestimmungen leicht angeeignet werden kann. Die Bestimmung wird nur genau, wenn rasch verfahren wird, man betrachtet deshalb diese erste Analyse als eine annähernde und setzt bei der Wiederholung sogleich so viel Indigolösung zu, als sicher entfärbt wird, beim zweiten Male wird immer etwas mehr Indigo verbraucht.

Die Indigolösung hat eine Stärke, dafs 6—8 ccm derselben von 1 mg Salpetersäure entfärbt werden. Ist das Volum der verbrauchten Indigolösung gröfser als das des untersuchten Wassers, so enthält das Wasser zuviel Salpetersäure und mufs bei Wiederholung des Versuches passend verdünnt werden.

Um sich vor additioneller Salpetersäure zu schützen, ist es zweckmäfsig, einen Gegenversuch mit derselben Schwefelsäure und demselben destillierten Wasser, deren man sich bedient, anzustellen.

Die Indigolösung wird mit bekannter Salpetersäure auf ihren Wirkungswert geprüft, ihre Anfertigung ist bei den volumetrischen Lösungen zu ersehen.

Es liegt nahe, dafs, wenn das Wasser organische Substanzen enthält, die Salpetersäure, welche durch das Zugeben der konzentrierten Schwefelsäure aus etwa vorhandenen Nitraten frei und gleichzeitig erwärmt wurde, auch diese oxydieren kann, und dann weniger Indigo, als dem wahren Gehalt entspricht, verbraucht wird. Es ist daher ratsam, die Salpetersäurebestimmung mit dem Wasser vorzunehmen, in welchem nach der unten folgenden Oxydierbarkeitsbestimmung die organische Substanz durch Permanganat zerstört ist, wobei aber der Verdünnung, welche durch die Bestimmung erfolgt ist, Rechnung getragen werden mufs.

Eisen.

Das Eisen kann auf dem analogen vergleichend kolorimetrischen Wege wie das Amoniak bestimmt werden, und zwar dient als gefärbte Verbindung des Eisens das Berliner Blau.

Man dampft 200—500 ccm Wasser mit einigen Körnchen Kaliumchromat und 5—10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure ein bis auf ungefähr 50 ccm, füllt diese mit Nachspülen in einen der beiden Vergleichscylinder, der bei 100 ccm eine Marke trägt, und füllt bis an diese an. Darauf setzt man 2—3 ccm einer Lösung von Kaliumferrocyanid (1 : 12) zu.

Hatte man anderseits eine Lösung von Eisenalaun, dessen Eisengehalt bekannt ist, dargestellt, etwa 1 g in 1000 ccm, und den zweiten Cylinder mit destilliertem Wasser und ebensoviel Kaliumferrocyanid versetzt und läfst nun aus einer in 20tel oder 50tel ccm geteilten Mefspipette tropfenweise von dieser Eisenlösung zufliefsen, bis die Nüance im zweiten Cylinder der im ersten gleichkommt, so hat man in beiden schätzungsweise gleich viel Eisen.

Mit demselben Vorteil kann man die rote Farbe des Ferrirhodanides zu Grunde legen.

Phosphorsäure.

Da wir keine volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure haben, die bei Gegenwart von Calcium-, Eisen- und Aluminiumverbindungen Vorteile vor der gewichtsanalytischen Methode bietet, so sei zur Ermittelung der Phosphorsäure auf den gewichtsanalytischen Gang verwiesen und hier nur aufmerksam gemacht, dafs man 1—2 l unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf ungefähr 50 ccm eindampfen mufs.

Härte des Wassers.

In Deutschland ist es Brauch, mit „Härtegrad“ die Anzahl Gramm von Calciumoxyd in 100000 Tln. Wasser zu bezeichnen; da die Härte auch von Magnesiumverbindungen bedingt ist, und diese bei der Methode mit in Wirkung treten, so kommen sie als eine äquivalente Menge Calciumoxyd mit in Rechnung. In Frankreich versteht man unter Härtegraden die Anzahl Gramm an Calciumkarbonat in 100000 Tln. Wasser. Man kann diese durch Multiplikation mit 0,56 in deutsche Härtegrade umrechnen.

Gesamthärte heifst die Härte, die das ursprüngliche Wasser zeigt; bleibende Härte heifst die Härte, die das Wasser nach halbstündigem Kochen in einem Kolben und nach Auffüllen auf das ursprüngliche Volum zeigt; temporäre Härte ist der Unterschied beider.

Sollen die Resultate unter einander und mit denen andrer Analytiker vergleichbar sein, so ist durchaus erforderlich, dafs man genau nach Vorschrift arbeite, weil die gefundenen Werte von der Konzentration und den Manipulationen in nicht geringem Grade abhängig sind.

100 ccm Wasser bringt man in eine gut schliefsende Flasche mit Glasstöpsel und läfst genau nach Vorschrift dargestellte Seifenlösung allmählich aus einer Bürette zufliefsen, verschliefst nach jedem Zusatz und schüttelt kräftig. Die Seife wird zersetzt und ist deshalb nicht im stande, einen Schaum zu bilden, erst wenn allmählich so viel Seife zugekommen ist, dafs sie unzersetzt bleibt, kann Schaumbildung stattfinden. Bedingung ist, dafs zu 100 ccm Wasser nicht mehr als 45 ccm volumetrische Seifenlösung, entsprechend 12 Härtegraden oder 12 Milligramm Calciumoxyd, verbraucht werden. Um genau zu arbeiten, ist es erforderlich, 10 ccm Wasser auf 100 zu verdünnen und mit Seifenlösung auszumessen und das Ergebnis nur dazu zu benutzen, bei einer wiederholten Bestimmung zu wissen, wie viel Wasser, auf 100 ccm verdünnt, anzuwenden ist, um annähernd 45 ccm Seifenlösung zu verbrauchen.

Angenommen, 10 ccm Wasser, auf 100 ccm verdünnt, hätten annähernd 14 ccm volumetrische Seifenlösung verlangt bis zur bleibenden Schaumbildung, so wird man, um ungefähr 45 ccm Seifenlösung zu verbrauchen, 30 ccm Wasser auf 100 verdünnen und diese bestimmen. Haben nun z. B. 43 ccm Seifenlösung zur Schaumbildung ausgereicht, und 45 ccm Seifenlösung entsprechen 12 Härtegraden, resp. 12 Milligramm Calciumoxyd, so ergibt sich aus der Rechnung

$$45 : 12 = 43 : x,$$

dafs 43 ccm 11,4 Härtegrade anzeigen, diese sind aber in 30 ccm ursprünglichem Wasser enthalten, folglich sind in 100 ohne Verdünnung 38 Milligramm Kalk. Sind in 100 ccm Wasser 38 mg CaO, so sind in 100000 ccm 38 g CaO, oder das Wasser hat 38 Härtegrade.

Oxydierbarkeit.

Es ist nicht möglich, die organischen Substanzen des Wassers ihrem Gewichte nach auch nur annähernd genau zu bestimmen, auch nicht dieselben ihrer Natur nach erschöpfend festzustellen. Mit der Bezeichnung „Humussubstanz“ kann man keinen bestimmten Begriff eines organischen Körpers verbinden, ferner kommen auch organisierte Körper häufig im Wasser vor. Die Methode von Kubel ist jedoch wohl geeignet, einen Vergleich verschiedener Wasser unter einander und mit notorisch gutem Wasser zu ermöglichen. Strenge Bedingung ist, um vergleichbare Resultate zu bekommen, dafs jedesmal genau dieselben Verhältnisse und dieselben Bedingungen eingehalten werden. 100 ccm Wasser werden in einem ungefähr 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit $^1/_{100}$ Normalkaliumpermanganatlösung in solcher Menge versetzt, dafs die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint. Jetzt erhitzt man zum Sieden und kocht 5 Minuten lang, wobei die rote Farbe nicht verschwunden sein darf. Nun setzt man 10 ccm $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung zu, durch welche die Flüssigkeit farblos geworden sein wird, wenn nicht, setzt man mehr zu und mifst nun



mit $^1/_{100}$Normalpermanganatlösung bis zur eben erkennbaren dauernden roten Färbung zurück. Die in beiden Phasen zugesetzte Menge Permanganat abzüglich der zugesetzten Menge Oxalsäure gibt diejenige Menge Permanganat, welche durch das Wasser reduziert worden ist. Die Reduzierbarkeit des Wassers kann man nun durch diejenige Menge Sauerstoff ausdrücken, welche das Permanganat abgegeben hat. Von einer monovalenten, d. i. normalen Permanganatlösung, geben 1000 ccm 8 g Sauerstoff ab, folglich eine $^1/_{100}$normale 0,08 g und 1 ccm letzterer Lösung gibt 0,00008 g Sauerstoff ab; diese Zahl mit der Zahl verbrauchter Kubikcentimeter multipliziert, ergibt das Gewicht Sauerstoff, welches das Permanganat abgegeben hat. Angenommen, man habe zuerst 20 ccm und nach Zusatz der Oxalsäure noch 6,8 ccm, also im ganzen $20 + 6{,}8 = 26{,}8$ ccm Permanganat verbraucht und hiervon 10 ccm als Äquivalent der Oxalsäure abgezogen, gibt 16,8 ccm als zur Oxydation verwendet; diese multipliziert mit dem Werte für 1 ccm, also $16{,}8 \times 0{,}00008 = 0{,}001344$ Sauerstoff für 100 ccm Wasser macht auf 100000 Tle., auf welche konventionell bei Wasseranalysen berechnet wird, 1,344 g Sauerstoff.

Kochsalzgehalt der Butter.

Um die Butter vollständig von Kochsalz zu befreien, mufs man dieselbe genau gewogen, also z. B. 100 g, in einen Kolben oder eine Flasche mit Wasser geben, dieselbe in siedendes Wasser einstellen, und wenn die Butter geschmolzen ist, stark umschütteln Das abgesetzte Wasser zieht man mit einer Pipette unter der Butter weg und erneuert dasselbe mit heifsem Wasser und wiederholt dies bis zur Erschöpfung; wenn man auf diese Weise etwa 1 l Wasser verbraucht hat, so ist die Butter genügend erschöpft. Die gesammelten wässerigen Lösungen werden auf ein bestimmtes Volum, etwa 1000 ccm gebracht und in einem bestimmten Teile wird nach der bei Natrium chloratum gezeigten Volhard-schen Methode der Chlorgehalt bestimmt.

Den Gehalt an freier Säure bestimmt man nach derselben Methode wie bei Fetten und Ölen.

Säuregehalt der Fette und Öle.

Die Mineralsäuren lassen sich aus Fetten und Ölen, die namentlich, wenn solche zum Schmieren von Maschinenteilen dienen sollen, sehr nachteilig werden, durch Schütteln mit Wasser nur schwierig, und die organischen Säuren gar nicht ausziehen. Man mufs daher die Fette in der Wärme und Öle in der Kälte analog der Methode des Ausziehens des Kochsalzes aus Butter, 50 oder 100 g Fett oder Öl in einer Flasche so oft hinter ein-

ander mit 50prozentigem Alkohol ausziehen, bis man 1 l vereinigte Flüssigkeit hat, und in dieser mit Phenolphtaleïn als Indikator und $^{1}/_{10}$Normalnatronlauge den Säuregehalt bestimmen. Es ist wohl bekannt, dafs selbst nach zehnmaligem Ausziehen mit Alkohol das Öl resp. Fett noch nicht erschöpft ist, aber der noch zurückgehaltene Teil Säure ist so klein geworden, dafs er vernachlässigt werden kann, jedenfalls sind die Resultate annähernd richtig und ein Vergleich möglich.

Bei ganz genauen Bestimmungen mufs man das Fett resp. Öl vollständig in absolutem Alkohol lösen und dann wie vorhin bestimmen.

Säuregehalt von Wein und Bier.

Bier mufs vor der Bestimmung so vollständig als möglich von Kohlensäure befreit sein, man erreicht dies durch starkes Schütteln, wobei das lästige Schäumen durch eine dünne Schicht Petroleum vermieden werden kann. Bier mufs dann noch wegen seiner störenden Farbe stark, wenn nötig bis aufs 10fache, ververdünnt werden, alsdann kann man mit Phenolphtaleïn als Indikator und $^{1}/_{10}$Normalnatronlauge die Säure messen. Bei Wein übernimmt der natürliche Farbstoff die Rolle eines ganz vorzüglichen Indikators.

Phosphorsäure in Wein und Bier.

Man dampft ein bestimmtes Volum, 500 oder 1000 ccm, ein, nachdem man vorher wenig Barythydrat oder Baryumnitrat zugesetzt hat, damit beim Glühen kein Phosphor weggeht; den im Platintiegel geglühten Rückstand löst man in Salzsäure, macht mit Ammoniak alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer und bestimmt mit $^{1}/_{10}$Normaluranlösung wie bei Natrium phosphoricum.

Als Anhaltspunkt sei der Gehalt an Phosphorsäure einiger Weinsorten angeführt. Badischer Wein 0,021—0,057% PO_4H_3, Elsasser Wein 0,01—0,024%, französischer Rotwein 0,018—0,036%, Rheingauwein 0,04—0,07%, Tokayer 0,03—0,05%.

Kohlensäure der Luft

nach PETTENKOFER.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft kann nur dann zuverlässige Resultate geben, wenn dieselbe mit gröfster Sorgfalt und Berücksichtigung der vielen möglichen Fehlerquellen ausgeführt wird.

Das Prinzip dieser Bestimmung nach PETTENKOFER beruht darauf, dafs ein bestimmtes Volum Luft beim Durchstreichen in einzelnen Blasen durch Barytwasser zur Absorption gelangt und hierdurch das Barytwasser eine der Kohlensäure entsprechende Menge Alkalinität verliert. Zur Messung der alkalischen Gröfse des Barytwassers dient eine Lösung von Oxalsäure.

Die Absorption geschieht in einer etwa 1,3 m langen und 14 mm lichten Durchmesser haltenden Röhre, welche an dem einen Ende in einer Länge von 20 cm in einem Winkel von 40° aufwärts gebogen ist. Das andre Ende wird bis zur Dicke einer gewöhnlichen Leitungsröhre ausgezogen, vor der beginnenden Verengung zu einer Kugel von 3 cm Durchmesser aufgeblasen und unterhalb dieser Kugel beinahe im rechten Winkel bei horizontaler Lage der ganzen Röhre also, beinahe senkrecht nach oben gebogen. In die erste Biegung wird mittels eines Kautschuckstopfens eine Gasleitungsröhre eingefügt, die so lang und am unteren Ende kurz so umgebogen ist, dafs die hindurchgeleitete Luft nicht in dem kurzen, sondern in dem langen Schenkel aufzusteigen gezwungen ist. Die so vorbereitete Röhre wird von einer drehbaren Klemme gefafst und in einer nach dem Kugelende wenig ansteigenden Lage fest eingeklemmt, so dafs die eintretenden Blasen sich einzeln folgend langsam aufsteigen. In das Rohr wird bis auf einige Centimeter Abstand von der Kugel genau gemessenes Barytwasser einfliefsen gelassen. Die Kohlensäure der schon im Barytrohre befindlichen Luft kommt auch zur Messung, ohne dafs das Volum dieser Luft mit in Rechnung käme; will man diesen sehr kleinen Fehler eliminieren, so verdränge man die Luft im Rohre zuerst durch Luft, welche von Kohlensäure befreit worden ist. Da nachher aus einem gemessenen Teile des Barytwassers aufs Ganze geschlossen wird, ist es nötig, den Fehler noch auszuschliefsen, der durch Verdunsten entstehen könnte, wenn die durchstreichende Luft nicht auf dem Maximum ihrer Sättigungtkapacität sich befände. Zu dem Zwecke mufs die Luft vor ihrem Eintritt in das Absorptionsrohr noch erst ein mit Wasser benetzte Bimsteinstücke enthaltendes Rohr oder Stehcylinder passieren. Zum Durchsaugen der Luft dient eine grofse Flasche von etwa 4—6 Liter Inhalt, welche am Boden einen Tubus trägt, man füllt sie mit Wasser und läfst durch den Hahn im Tubus am Boden das Wasser langsam ausfliefsen in einen kalibrierten Cylinder von 1 l oder in einen Literkolben. Kennt man genau den Inhalt der grofsen Flasche, so ist es nicht einmal nötig, das ausfliefsende Wasser zu messen.

Es sei noch bemerkt, dafs die Kohlensäure in von Menschen bewohnten Räumen sich entgegen ihrer Schwere, aber der aufsteigenden Luftströmung folgend, an der Zimmerdecke ansammelt.

Die Oxalsäure, welche zum Messen dient, wählt man von der Konzentration, dafs 1 ccm genau 0,001 g Kohlensäure äquivalent ist. Zu dem Zwecke müssen 1000 ccm genau 2,8636 g kristallisierte Oxalsäure enthalten. Über die Reinheit der Oxalsäure siehe Oxalsäure bei den volum. Lösungen.

Das Barytwasser hat passend eine Stärke, dafs 1 bis 3 ccm je nach dem vermuteten Kohlensäuregehalt der Luft äquivalent sind 3 ccm Oxalsäure. Würde das Barytwasser auch nur Spuren von Alkalihydrat enthalten, so entstände dadurch ein Fehler, dafs das am Ende des Versuchs entstehende Alkalioxalat sich mit Baryumkarbonat umsetzte und das entstehende Alkalikarbonat das Kurkumapapier auch bräunen würde. Durch Zusatz von etwas Baryumchlorid, welches sich mit dem Alkalikarbonat umsetzen würde, läfst sich einem hierdurch entstehenden Fehler vorbeugen.

Mit der bekannten 1 mg CO_2 per 1 ccm anzeigenden Oxalsäure bestimmt man zunächst die Stärke des Barytwassers, indem man aus einer 100 ccm fassenden in $^1/_5$ ccm geteilten Bürette zu 30 ccm Barytwasser so lange, zuletzt tropfenweise, die Säure zufliefsen läfst, bis ein Probetropfen auf gelbem, aus schwedischem Filtrierpapier gefertigtem Kurkumapapier einen schmalen braunen Ring eben nicht mehr erzeugt. An dem allmählichen Schwächerwerden des Ringes sieht man den Punkt des völligen Verschwindens des freien Barytes allmählich aber bestimmt näher rücken, und ist es auf diese Weise möglich, das Volum der zur Neutralisation notwendigen Säure bis auf $^1/_{10}$ ccm genau festzustellen.

Man kann auch ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit sogar mit Erzielung schärferer Resultate das Barytwasser ohne Betupfen mit einem Probetropfen direkt mit Phenolphtaleïn als Indikator, wie Liquor Ammonii caustici, bestimmen.

Nach der angeführten Konzentration der Oxalsäure ist die Berechnung leicht und einfach; da 1 ccm Oxalsäure äquivalent ist 0,001 g CO_2, so braucht man nur die Anzahl Kubikcentimeter, welche nach beendetem Versuche das Barytwasser weniger zu seiner Neutralisierung verbraucht, mit 0,001 zu multiplizieren, um das Gewicht Kohlensäure zu erfahren. Da gewöhnlich der Kohlensäuregehalt der Luft nach Volum angegeben wird, so ist nur nötig zu wissen, dafs 1000 ccm bei 0^0 C und 760 mm Barometerstand 1,977 g schwer sind, welche Zahl sich leicht mit Hilfe des bekannten Ausdehnungskoeffizienten 0,003665 für 1^0 C. und mit Hilfe des MARIOTTEschen Gesetzes, wonach das Volum des Gases dem Drucke umgekehrt proportional ist, auf die bei der Bestimmung herrschend gewesene Temperatur und Barometerstand berechnen läfst.

Als Beispiel sei angenommen, 20 ccm Barytwasser hätten 36,4 ccm Oxalsäure verlangt. Von diesem Barytwasser seien

120 ccm ins Absorptionsrohr eingefüllt worden und nach dem blasenweisen Durchstreichen von 5 l Luft per Stunde 4 Stunden lang, wobei also 20 l Luft dem Versuche unterworfen waren, sei zu 20 ccm Barytwasser aus dem Absorptionsrohre zur Neutralisation 14,8 ccm derselben Oxalsäure erforderlich gewesen, so haben je 20 ccm Barytwasser soviel freien Baryt verloren, als $36{,}4 - 14{,}8 = 21{,}6$ ccm Oxalsäure oder $21{,}6 \times 0{,}001 = 0{,}0216$ g Kohlensäure entsprechen, und mithin zeigen 120 ccm, welche im ganzen angewendet wurden, die 6fache Menge $= 0{,}1296$ g CO_2 an.

Auf Volum berechnet, ergibt sich nach dem Ansatz

$$1{,}977 : 1000 = 0{,}1296 : x,$$

dafs 0,1296 g gleich sind 65,5 ccm bei 0° C. und 760 mm; war die Temperatur 15° C., so nahmen die 65,5 ccm einen Raum ein im Verhältnis von 1 zu $1 + (15 \times 0{,}003665) = 1 : 1{,}0549$ oder 69,09 ccm. War ferner der Barometerstand 750 mm so war wegen des geringeren Druckes das Volum gröfser und zwar im Verhältnis von 750 zu 760 oder $\frac{69{,}09 \times 760}{750} = 70$ ccm. Sind nun schliefslich in 20 l oder 20000 ccm Luft 70 ccm Kohlensäure, so macht dies 0,35 Volumprozente.

Gewicht,

spezifisches und absolutes.

Zu Bestimmungen, bei welchen es nicht auf sehr grofse Genauigkeit ankommt, empfiehlt es sich eine volumetrische Methode anzuwenden, die sehr rasch auszuführen ist, die zwar nicht so genaue Resultate gibt als die Bestimmung im Picnometer, aber wenn genügende Substanz zur Verfügung steht, der Methode des Wägens im Wasser an einem aufgehängten Faden an Genauigkeit nicht viel nachsteht. Diese Methode rührt im Prinzip von Fr. Mohr her, dagegen war das Anschlagen einer Spitze an einen Flüssigkeitsspiegel zum Zwecke genauer Höhenbestimmung der Oberfläche einer Flüssigkeit schon von Kopp bei dessen Differentialbarometer benutzt worden.

Wenn von einem Körper einerseits das absolute Gewicht oder das gleich schwere Volum Wasser bekannt ist, anderseits auch dessen Volum oder das Volum Wasser, welches er verdrängen kann, so läfst sich ohne Wage das absolute und das spezifische Gewicht berechnen.

Volumbestimmung. Auf den abgeschliffenen Rand eines Cylinders wird ein schmales, viereckiges Holzleistchen quer übergelegt, zwischen die Berührungsstellen war eine dünne Wachsschicht gebracht und das Leistchen fest angedrückt. Durch das Leistchen ist ein zugespitzter Draht, zweckmäfsig eine grofse Nähnadel, durchge-



steckt und deren Spitze mit Talg schwach angefettet. Die Ausflufsspitze einer über dem Cylinder stehenden Bürette trägt mittels eines Stückes Kautschuckschlauch eine Fortsetzung, welche in ein kapillares Rohr ausgezogen ist, welches bis unter das Niveau der Flüssigkeit reicht. Ist der Cylinder mit Wasser bis an die Spitze gefüllt, so darf die Bürette nur wenig über die tiefsten Grade ihrer Teilung gefüllt sein. Man saugt bei geöffnetem Hahne an dem auf der Bürette angebrachten Schlauche bis die Spitze frei wird, und läfst sehr allmählich wieder ausfliefsen bis zu dem Augenblicke, wo die Spitze an den Flüssigkeitsspiegel wieder anschlägt, welcher Punkt sehr genau an dem Entstehen eines Wasserberges zu beobachten ist, wenn man das von der Oberfläche der Flüssigkeit reflektierte Licht das Auge treffen läfst. Durch mehrmaliges Aufsaugen und wieder Ausfliefsenlassen läfst sich der Punkt sehr scharf fixieren. Ist dies geschehen, so liest man den Stand der Bürette ab und läfst den zu bestimmenden Körper in den Cylinder untersinken, saugt soviel Wasser

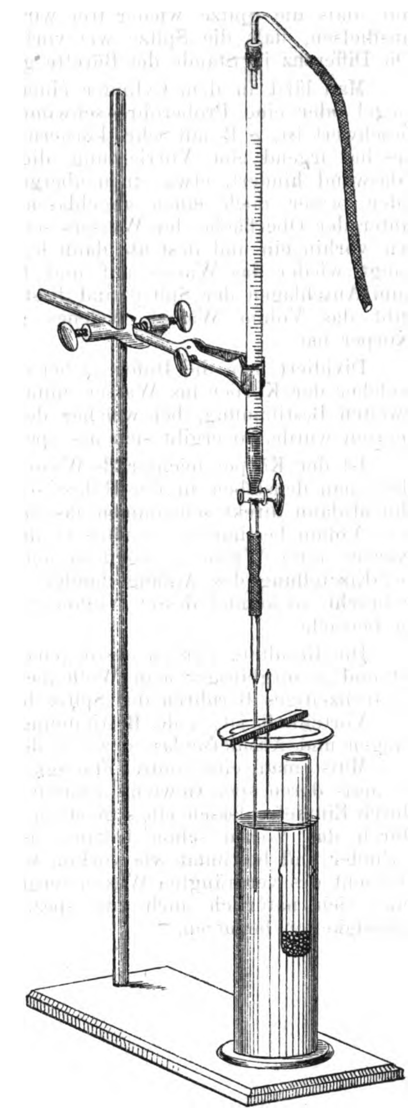


Fig. 27.

auf, dafs die Spitze wieder frei wird, und läfst wieder soviel ausfliefsen, dafs die Spitze wie vorhin eben wieder anschlägt. Die Differenz im Stande der Bürette gibt das Volum des Körpers.

Gewichtsbestimmung.

Man läfst in dem Cylinder einen dünnwandigen Porzellantiegel oder eine Proberöhre schwimmen, welche am Boden so beschwert ist, z. B. mit Schrotkörnern, dafs sie aufrecht schwimmt, sie hat irgend eine Vorrichtung, die sie am Anhaften an der Glaswand hindert, etwa einen übergeschobenen Kautschuckring oder besser noch einen angeblasenen Wulst, welcher jedoch unter der Oberfläche des Wassers sein mufs. Man stellt wieder wie vorhin ein und liest ab, dann legt man den Körper hinein, saugt wieder das Wasser auf und läfst wieder ausfliefsen bis zum Anschlagen der Spitze und liest wieder ab. Die Differenz gibt das Volum Wasser, welches gleiche Schwere mit dem Körper hat.

Dividiert man die Differenz bei der ersten Bestimmung, bei welcher der Körper ins Wasser eintauchte, in die Differenz der zweiten Bestimmung, bei welcher der Körper schwimmend gemessen wurde, so ergibt sich das spezifische Gewicht.

Ist der Körper leichter als Wasser, so ist nicht erforderlich, dafs man denselben in der Röhre schwimmen läfst, man kann ihn alsdann direkt schwimmen lassen. Will man aber alsdann sein Volum bestimmen, so mufs er durch einen spez. schwereren Körper unter Wasser gezogen werden. Hat man letzteren schon bei Einstellung des Anfangsstandes der Flüssigkeit ins Wasser gebracht, so kommt dessen Volum und Gewicht gar nicht mehr in Betracht.

Die Resultate werden desto genauer, je enger der Cylinder ist und je sorgfältiger man Wellenbewegung, durch welche ein zu frühzeitiges Berühren der Spitze bedingt ist, vermeidet.

Vorteilhaft ist, jede Bestimmung durch mehrmaliges Aufsaugen und Ausfliefsenlassen zu wiederholen.

Mufs man eine andre Flüssigkeit als Wasser verwenden, so mufs deren spez. Gewicht bekannt sein, man erfährt dasselbe durch Einfliefsenlassen eines genauen Volums, z. B. 20 ccm, wodurch das Volum schon bekannt ist, in den schwimmenden Cylinder und bestimmt wie vorhin, wobei sich als Gewicht das Gewicht des verdrängten Wassers ergibt. Diese letztere Methode läfst sich natürlich auch zur spez. Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten benutzen.

III.

Lösungen

zu den

volumetrischen Prüfungen.

Lösungen zu volumetrischen Prüfungen.

Temperatur 15° C.

Es empfiehlt sich alle volumetrischen Lösungen im Dunkeln aufzubewahren.

Acidum hydrochloricum volumetricum.

Normalsalzsäure.

($ClH = 36,5$)

Es ist nicht möglich die Quantität Salzsäure, welche zu einem bestimmten Quantum Normallösung erforderlich ist, abzuwägen, also z. B. 36,5 g Salzsäuregas zu 1000 ccm Normallösung. Man mufs daher auf einem Umwege zu demselben Ziele zu kommen suchen. Es sind verschiedene Vorschläge bezüglich einer zuverlässigen Grundlage zu alkalimetrischen und acidimetrischen Zwecken gemacht worden. Man mufs von einer andern Substanz, welche im reinen Zustande leicht darzustellen und für die Dauer der Abwägung nicht veränderlich ist, ausgehen und auf diese die zu fertigende Lösung richtig einstellen. Als eine solche nimmt die Pharmakopöe das Natriumkarbonat. Diese Verbindung ist selten rein und müfste vor der Verwendung durch wiederholtes Umkristallisieren von stets darin vorhandenem Chlor und Schwefelsäure gereinigt werden. Ungleich reiner ist das Natriumbikarbonat, welches durch Glühen bis zum beginnenden Schmelzen, d. i. bis zum

Zusammensintern, reines, wasserfreies Natriumkarbonat $CO_3Na_2 = 106$ gibt.

Weil die Kohlensäure bivalent ist, würden 53 g in 1000 ccm gelöst eine Normallösung geben.

Nimmt man jetzt eine Salzsäure, welche annähernd richtig steht, jedenfalls aber noch zu stark ist, setzt Lakmus oder Phenolphtaleïn als Indikator zu und läſst die vorhin richtig gestellte Normalnatriumkarbonatlösung zuflieſsen bis zum Farbenübergange, wie dies bei Acetum und Acidum hydrochloricum gezeigt ist, so müſsten, wenn die Säure richtig stände, gleiche Volumen Natriumkarbonat und Salzsäure sich gerade auf sättigen. Die frei werdende Kohlensäure wirkt stark störend auf das richtige Einstellen der Farbe bei Anwendung von Lakmus, weshalb gegen den Neutralisationspunkt hin zum Sieden erhitzt werden muſs, um die Kohlensäure zu verjagen. Man setzt leicht zuviel Alkali zu, weil die freie Kohlensäure noch rötlich färbt und nach deren Wegkochen die Flüssigkeit leicht schon zu stark blau ist. Man koche deshalb gegen das Ende so lange bis die Farbe sich nicht mehr ändert und setze erst weiter zu, wenn die Mischfarbe von Blau und Rot, das Violett, noch nicht erreicht ist. Phenolphtaleïn wird weit weniger von freier Kohlensäure beeinfluſst.

Man kann auch, wie die Pharmakopöe vorschreibt, ein bestimmtes Quantum reines Natriumkarbonat in Lösung vorschlagen und ebenso wie vorhin verfahren. Eine Normalnatriumkarbonatlösung hat jedoch den Vorzug, daſs man die Prozedur leicht wiederholen kann.

Angenommen, man habe im ersten Falle zu 10 ccm Salzsäure 11,8 ccm Normalnatriumkarbonat verbraucht, so ist die Säure noch zu stark, und da sie richtig beim Verbrauch gleicher Volumen sein wird, so wird man 10 ccm Säure auf 11,8 oder 1000 auf 1180, oder 847,45 ccm auf 1000 ccm verdünnen müssen. Man gibt also 847,45 ccm in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und unterwirft nochmals 10 ccm einer Prüfung.

Hat man nach der Pharmakopöe mit 1 g reinem Natriumkarbonat den Versuch gemacht und hat weniger Säure als 18,8 ccm gebraucht, so ist sie ebenfalls zu stark und zwar in dem Verhältnis als weniger gebraucht wurde, es müssen die gefundene Zahl Kubikcentimeter auf 18,8 verdünnt werden.

Der klare kristallisierte isländische Doppelspat ist leicht absolut rein zu beschaffen, er ist chemisch reines Calciumkarbonat $CO_3Ca = 100$, den GRANDEAU zum Ausgangspunkte nimmt. Beispielsweise habe man 0,5785 g reinen Doppelspat in einem gemessenen Überschusse von der zu prüfenden Salzsäure gelöst, z. B. in 20 ccm, die Kohlensäure weggekocht, jedoch nach vorheriger starker Verdünnung auf einige Hundert Kubikcentimeter, um Verflüchtigung der Salzsäure zu vermeiden, und nun mit einem beliebigen kohlensäurefreien Alkali, am besten Ammoniak, die überschüssige Salzsäure zurückgemessen, so sind genug Anhaltspunkte gegeben zur Berechnung der Stärke der Salzsäure. Zunächst ist nötig zu wissen, wie die zu untersuchende Salzsäure gegen das beliebige Ammoniak wirkt. Angenommen, 10 ccm der Salzsäure wären von 15,4 ccm Ammoniak gerade auf gesättigt worden, so entspricht 1 ccm Ammoniak 0,6493 ccm Salzsäure. Hat man nun 12,98 ccm Ammoniak zum Zurückmessen der zuviel zugesetzten Säure verwenden müssen, so entsprechen diese nach der Gleichung

$$15{,}4 : 10 = 12{,}98 : x$$

8,43 ccm Salzsäure; diese von der angewendeten Säure abgezogen, 20—8,43 bleiben noch 11,57 ccm Salzsäure, welche von 0,5785 g Doppelspat neutralisiert worden sind. Der Doppelspat enthält ein bivalentes Element, das Calcium, also 1000 ccm einer Normalsäure müssen $\frac{100}{2} = 50$ g sättigen, folglich verlangen die 0,5785 g

$$50 : 1000 = 0{,}5785 : x$$

11,57 ccm Salzsäure; da diese teoretische Berechnung

genau dieselbe Zahl gibt, welche auch vorhin gefunden wurde, so ist die Salzsäure genau richtig.

Beispielsweise seien zu den 0,5785 g Doppelspat wiederum 20 ccm Salzsäure angewendet worden, und zum Zurückmessen der frei gebliebenen Säure wären diesmal 14,2 ccm Ammoniak erforderlich gewesen, und 15,4 ccm Ammoniak seien 10 ccm Salzsäure zu sättigen im stande.

Zunächst entspricht jetzt wiederum 1 ccm Ammoniak 0,6493 ccm Salzsäure, folglich sind obige 14,2 ccm Ammoniak gleich $14,2 \times 0,6493 = 9,22$ ccm Salzsäure, diese von 20 abgezogen, läſst 10,78 ccm Salzsäure, welche wirklich vom Kalkspat neutralisiert worden sind. Es sollten aber nach der vorgegangenen theoretischen Berechnung zu 0,5785 g Doppelspat 11,57 ccm Salzsäure verbraucht werden, mithin müssen die 10,78 auf 11,57 ccm verdünnt werden, oder 931,7 ccm werden in einem 1000ccm-Kolben bis zur Marke verdünnt um die richtige Stärke zu erhalten.

1 ccm Normal-Salzsäure

= 0,017	g	NH_3	S. 125
= 0,0535	„	$ClNH_4$	S. 69
= 0,028	„	CaO	S. 73
= 0,05	„	CO_3Ca	S. 82
= 0,039	„	K	S. 102
= 0,047	„	OK_2	S. 102
= 0,069	„	CO_3K_2	S. 107
= 0,1895	„	$(C_2H_3O_2)_2Pb,3OH_2$	S. 143

Liquor Amyli volumetricus.

Jodzinkstärkelösung.

Diese Lösung kommt bei den Berechnungen nicht in Betracht, sie dient nur dazu, freies Chlor, Brom anzuzeigen, nicht zu messen, weshalb es auf ihre Konzentration nicht so genau ankommt. Man achte darauf, daſs sie sich nicht schon durch Säure allein infolge Jodausscheidung färbe.

Die Vorschrift zur Anfertigung ist so klar, dafs derselben nichts zuzufügen ist.

Liquor Argenti nitrici volumetricus.

Zehntel-Normalsilberlösung.

($NO_3Ag = 170$)

Das Silbernitrat des Handels kann leicht verfälschender Weise Kaliumnitrat enthalten. In Silbernitrat aus metallischem Silber können leicht andre Metalle, z. B. Kupfer, Blei etc. enthalten sein. Von der absoluten Reinheit der Verbindung sich zu überzeugen, erheischt beinahe ebenso viel Arbeit, als sich sogleich eine zuverlässig reine Lösung zu bereiten. Man löst zu dem Zwecke etwas mehr käufliches Silbernitrat, als man gebrauchen will, in Wasser, oder, falls man vom metallischen Silber ausgeht, löst man dieses in nicht zu viel überschüssiger Salpetersäure, filtriert und fällt mit Salzsäure das Silber als ganz unlösliches Silberchlorid aus, alle andern Metalle sind unter diesen Verhältnissen in Lösung geblieben, man wäscht durch Dekantation aus, selbst das Blei, dessen Chlorid soweit löslich ist, namentlich in heifsem Wasser, geht ins Dekantationswasser. Gibt ein Tropfen des Filtrates beim Verdunsten keinen Rückstand mehr, so giefst man das Wasser so weit als möglich ab und legt ein Stück reines destilliertes Zink in das feuchte Silberchlorid, welches vom Zink ausgehend zu metallischem Silber reduziert wird, man rühre nicht um, sondern überlasse das Gefäfs, am besten eine Porzellanschale, nebst Inhalt, vor Staub geschützt, sich selbst, bis die Reduktion durch die ganze Masse vorgeschritten ist, was leicht an dem völligen Übergang der weifsen Farbe in Dunkelgrau bis zu den äufsersten Schichten zu erkennen ist. Jetzt wäscht man mit heifsem Wasser durch Dekantation das entstandene Zinkchlorid aus, bis Silbernitratlösung in dem Dekantationswasser kein Chlor mehr anzeigt. Steht de-

stilliertes Zink nicht zur Verfügung, so ist es vorzuziehen, das Silberchlorid zuerst in einem grofsen Porzellantiegel zu schmelzen und auf das geschmolzene Silberchlorid ein Stück Zink zu legen und das Ganze mit Wasser zu übergiefsen. Das käufliche Zink enthält immer Blei, welches sich jetzt nicht dem reduzierten Silber beimischen kann, sondern rein abgespült werden kann. Das Auswaschen des event. Silbers aus geschmolzenem Silberchlorid ist schwieriger und kann nur durch oftmaliges Auskochen mit Wasser geschehen. Darauf giefst man das Wasser wieder soweit wie möglich ab und löst das Silber durch allmähliches Zugeben von chlorfreier Salpetersäure, wobei zu beachten, dafs das Silbernitrat in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich ist, man vermeide deshalb einen grofsen Überschufs und verdünne die Flüssigkeit wenn nötig. Die, falls erforderlich, filtrierte Lösung wird im Wasserbade verdampft, nochmals in Wasser gelöst und nochmals verdampft. Das Silbernitrat kristallisiert wasserfrei, ist nicht hygroskopisch und kann nun, wenn man sicher weifs, dafs es trocken ist, abgewogen werden. Das Silbernitrat kann man auch vorher schmelzen, was jedoch mit der Vorsicht geschehen mufs, dafs es nur eben zum Schmelzen kommt, bei stärkerem Erhitzen kann es Silbernitrit (salpetrigsaures Silber) und bei noch stärkerem Erhitzen oder bei Zutritt von Staub kann es Salpetersäure entlassen und Silberoxyd ausscheiden.

Stas hat sich mit der chemischen Reinigung des Silbers, welche für unsre Zwecke vollkommen ausreicht, noch nicht begnügt, er hat aufserdem das metallische Silber im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse destilliert.

Das Silber ist ein monovalentes Metall, man wird also 1 Mol. = 170 g in 1000 ccm lösen, oder zu $^1/_{10}$-Normallösung wird man genau 17 g abwägen, in einem Literkolben lösen, bis zur Marke anfüllen, umschütteln und in eine Standflasche einfüllen. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

1 ccm $^1/_{10}$Normalsilberlösung = 0,00355 g Cl
= 0,00585 g ClNa . . S. 139
= 0,00745 g ClK . . S. 106
= 0,008 g Br . . . . . . S. 65
= 0,0098 g $BrNH_4$ . . S. 65
= 0,0119 g BrK . . . S. 106
= 0,0166 g JK . . . . S. 109
= 0,0103 g BrNa . . . S. 138
= 0,00585 g ClNa . . S. 139

Liquor Jodi volumetricus.

Zehntel-Normaljodlösung.

(J = 127)

Das Jod des Handels kann Eisen, Jodcyan, Sand, Graphit, Feuchtigkeit etc. enthalten. Man reinigt es am besten durch Sublimation, zu welchem Zwecke man das Jod in eine Schale, z, B. Glas- oder Porzellanschale, gibt, eine zweite etwas gröſsere Schale auf die erstere setzt, die obere Schale mit kaltem Wasser füllt und unter das Ganze in ziemlicher Entfernung eine ganz kleine Flamme bringt. Obschon der Siedepunkt des Jodes bei 180° C. liegt, verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur, und bei wenig gesteigerter Temperatur erhält man am Boden der oberen Schale eine kristallinische Kruste von reinem Jod, die noch einige Stunden über Schwefelsäure gelegt wird, um etwaige Feuchtigkeit zu entfernen. Von diesem Jod wägt man, da es ein monovalentes Element ist, zu $^1/_{10}$Lösung den zehnten Teil seines Atomgewichtes 12,7 g genau ab, am besten zwischen 2 Uhrgläsern, gibt das Jod in einen Literkolben, gibt ungefähr 20 g Kaliumjodid und Wasser zu und schwenkt um bis zur völligen Lösung, nachdem füllt man bis zur Marke und schüttelt um. Das Kaliumjodid des Handels enthält häufig Kaliumjodat. Man erkennt dies, wenn seine Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an-

gesäuert zugebrachte Jodzinkstärke bläut. Ist dies der Fall, so mufs das Kaliumjodid vorher in einer Platinschale stark erhitzt werden bis zum beginnenden Schmelzen, wobei das Jodat in Jodid zurückgeführt wird. Die Jodlösung kann sich verändern durch Verdunstung von Jod, sowie auch durch das Licht und den Sauerstoff der Luft. Man bewahrt sie deshalb nicht wohl in einer grofsen Flasche auf, sondern verteilt sie in mehrere kleinere Flaschen, die bis beinahe zum Glasstöpsel gefüllt sind, und deren Glasstöpsel sowohl als innerer Schliff der Halses mit Paraffin schwach überzogen sind, um luftdichten Verschlufs zu sichern, und bewahrt sie im Dunkeln auf, unter welchen Umständen die Jodlösung unbegrenzte Zeit haltbar ist.

Wegen der leichten Verdunstbarkeit des Jodes ist die Manipulation mit demselben sowohl unangenehm als auch mit Verlust verbunden. Auch ist man nie gewifs, dafs das Jod vollkommen trocken ist. Um all diesen Eventualitäten auszuweichen, kann man auch ein bestimmtes Gewicht Kaliumjodid, welches leichter rein und genau abgewogen zu erhalten ist, mit Eisensesquioxyd in dem bei Kalium jodatum gezeichneten Apparate destillieren, wo man alsdann ein ganz bestimmt berechnetes Quantum Jod in die Vorlage erhält. Für ein gröfseres Quantum Jod, wie solches zu einer $^1/_{10}$-Normaljodlösung erforderlich ist, würde der Apparat zu klein sein, man kann auch den Fig. 21, S. 68 gezeichneten Apparat verwenden, wähle aber weite Röhren und stelle den Apparat erst dann in kaltes Wasser, wenn die Leitungsröhre warm geworden ist, um Verstopfung zu vermeiden. Sicherer noch bringt man die Eisensesquichloridlösung zuerst in den Kolben, siedet kurze Zeit, um das Leitungsrohr zu erwärmen, bringt dann das abgewogene Kaliumjodid hinein, stöpselt rasch zu und setzt die Destillation fort. 16,6 g Kaliumjodid JK liefern die erforderliche Menge Jod für 1000 ccm $^1/_{10}$Normaljodlösung. Theoretisch und vollkommene Reinheit des offizinellen Präparates Liquor Ferri ses-

quichlorati angenommen, würden davon 87,5 ccm genügen, nimmt man 100 ccm, so sind diese jedenfalls mehr als ausreichend, alles Jod frei zu machen.

1 ccm 1/10 Normaljodlösung
= 0,00495 g As_2O_3 Arsenigsäure S. 52
= 0,00375 „ As Arsen .... S. 52
= 0,00575 „ As_2O_5 Arsensäure . S. 52
= 0,495 ccm offizinellem Liquor Kalii arsenicosi ... S. 116 u. 129

Liquor Kalii bromati volumetricus.

Kaliumbromidlösung

(BrK = 119)

Das zu verwendende Kaliumbromid mufs chemisch rein sein, die Handelsware kann Kaliumbromat, -chlorid, -sulfat, -karbonat enthalten. Das Bromat verrät sich dadurch, dafs die Lösung des Salzes mit Salzsäure freies Brom gibt. Ist das Salz chlorhaltig, so gibt es mit dem 1½—2-fachen seines Gewichtes Kaliumchromat und dem 3—4-fachen seines Gewichtes konz. Schwefelsäure destilliert ein braunrotes Destillat, welches sich beim Schütteln mit Kalilauge vollständig entfärbt, wenn aber in der ursprünglichen Substanz ein Chlorid war, eine gelbe Farbe behält. Der Grund hiervon liegt darin, dafs reines Bromid nur Brom in die Vorlage gelangen läfst, welches mit Kali farbloses Kaliumbromid und Kaliumbromat gibt, dagegen ist der Chlorgehalt der Substanz als Chromoxychlorid in die Vorlage gelangt, und dieses gibt mit Kali farbloses Kaliumchlorid und auch selbst bei Anwesenheit sehr geringer Mengen noch sehr deutlich gelb gefärbtes Kaliumchromat.

Sulfate erkennt man mittels Baryumchlorid und Karbonate am Aufbrausen mit Säuren. Nur wenn die Reaktionen auf diese Beimengungen resultatlos geblieben sind, kann die Verbindung als so rein betrachtet werden,

dafs durch Abwägen eine Lösung bestimmter Konzentration erzielt werden kann.

5,94 g der rein befundenen Verbindung werden in einen 1000ccm-Mefskolben und Wasser bis zur völligen Auflösung gegeben, bis zur Marke angefüllt und umgeschüttelt. Die Konzentration der Lösung ist so gewählt, dafs 5 Mol. BrK Kaliumbromid dividiert durch 100, also $\frac{5 \times 119}{100} = 5{,}95$ g in 1000 ccm enthalten sind. Dieses Kaliumbromid soll mit Kaliumbromat und mit Schwefelsäure freies Brom entwickeln. Da durch die Schwefelsäure das Kalium aus der Verbindung durch Wasserstoff eliminiert wird und nur die frei werdende Bromwasserstoffsäure und Bromsäure in ihren Wirkungen hier in Betracht kommen, können wir in der Veranschaulichungsformel der Einfachheit wegen die Wasserstoffverbindungen setzen

$$5BrH + BrO_3H = 3OH_2 + 6Br.$$

Aus 5 Kaliumbromid und 1 Kaliumbromat werden 6 Brom frei.

Die Karbolsäure, zu deren Messung diese Mischung dienen soll, ist im stande, 3 H gegen 3 Br auszutauschen, wobei sich die 3 austretenden Wasserstoffatome mit 3 weiteren Bromatomen zu 3BrH verbinden

$$C_6H_6O + 6Br = C_6H_3Br_3O + 3BrH,$$

also 6Br entsprechen 1 Karbolsäure C_6H_6O. Dividiert man obige Mischung durch 100, so wird auch ihre Wirkung in demselben Mafse kleiner, es müssen demnach 1000 ccm Bromidlösung + 1000 ccm Bromatlösung, also im ganzen 2000 ccm entsprechen $^1/_{100}$ Mol. Karbolsäure, je 50 ccm jeder Lösung, also im ganzen 100 ccm, welche bei der Analyse angewendet werden sollen, entsprechen demnach dem 20ten Teile von $^1/_{100}$ Mol. oder $\frac{0{,}94}{20} = 0{,}047$ g Karbolsäure.

Liquor Kalii bromici volumetricus.

Kaliumbromatlösung

($BrO_3K = 167$)

Die Lösung wird nur in der Verbindung mit der vorigen als Bromquelle gebraucht, es liegt nahe, dafs sie rein sein mufs, denn wenn eine der zu mischenden Lösungen zu wenig wirksame Bestandteile enthält, wird sich weniger Brom, als beabsichtigt, entwickeln. Die Lösung darf zunächst kein Bromid enthalten, man erkennt dasselbe leicht am Freiwerden von Brom bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Das Silberbromat ist zwar schwer löslich, aber doch soviel löslich, dafs in verdünnten Lösungen und etwas freier Salpetersäure mit Silbernitrat auf Chlor und Brom geprüft werden kann.

Mit Baryumacetat prüft man auf die Anwesenheit von Sulfaten. Nach dem Vorgang bei Liquor Kalii bromati volumetricus setzen sich 5 BrH mit 1 BrO_3H so um, dafs 6 Br frei werden. Es mufs demnach einerseits in 1000 ccm $\frac{5BrK = 595}{100} = 5{,}95$ BrK und andererseits in 1000 ccm $\frac{1BrO_3K = 167}{100} = 1{,}67$ BrO_3K gelöst sein um die gewünschte Wirkung, gleich $^1/_{100}$ Mol. Karbolsäure, zu erzielen.

Liquor Kalii hydrici volumetricus.

Normalkalilösung.

($OKH = 56$)

Das Kaliumhydroxyd oder Kalihydrat kann infolge seiner Darstellung viele Verunreinigungen enthalten, es kann Karbonat, Sulfat, Chlorid, Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kupfer, alkalische Erden etc. beigemischt haben. Der Einflufs der fremden Beimengungen kommt jedoch weniger in Betracht, da deren Einwirkung auf das

Gewicht deshalb unwesentlich ist, weil die Lösung nicht hergestellt wird durch Abwägen in Substanz.

Das Kaliumhydroxyd kann seiner Eigenschaften wegen, nicht genau genug abgewogen werden, um durch Abwägen in Substanz eine Lösung genauer Konzentration herstellen zu können. Bei Acidum hydrochloricum volumetricum ist schon die Bereitung einer Säure gezeigt worden, welche sehr wohl die Messung einer beliebigen Kalilösung und nachherige Einstellung zuläſst. Die Kalilösung würde richtig sein, wenn sie zu gleichen Volumen mit Normalsalzsäure volumetrisch äquivalent wäre, d. h., wenn sich gleiche Volumen genau sättigen.

Würden 10 ccm einer beliebigen Kalilösung mit Phenolphtaleïn oder Lakmus als Indikator versetzt genau 12,8 ccm Normalsalzsäure verlangen, bis Farblosigkeit resp. Übergang aus Blau in Rot eintritt, so müſsten 10 ccm auf 12,8 ccm oder 781,25 ccm auf 1000 ccm verdünnt werden, um die richtige Stärke zu bekommen.

Bei der Oxalsäure $C_2O_4H_2,2OH_2 = 126$ haben wir gesehen, daſs diese bivalent, und daſs die Hälfte des Meleküls 63 g gleich ist 1 At. H oder 1 At. K oder 1 Mol. OKH, mithin müssen auch 63 g Oxalsäure 1000 ccm Kaliumhydroxydlösung oder 1 g Oxalsäure 15,87 (welche Zahl man auch wohl auf 15,9 abrunden kann) ccm sättigen, wenn letztere Lösung normal sein soll.

Würde man weniger als 15,9 ccm Kalilösung auf 1 g Oxalsäure bis zur Sättigung verbraucht haben, so wäre die Lösung noch zu stark, und müſsten soviel Kubikcentimeter, als man wirklich verbraucht hat, auf 15,9 ccm verdünnt werden.

1 ccm Normalkalilösung

= 0,06 g $C_2H_4O_2$ Essigsäure . . . S. 51
= 0,0365 g ClH Salzsäure . . . . . S. 56
= 0,063 g NO_3H Salpetersäure . S. 60
= 0,049 g SO_4H_2 Schwefelsäure S. 61
= 0,11113 g $S_3O_{12}Al_2,18OH_2$ Aluminiumsulfat . . . . S. 63

Liquor Kalii permanganici volumetricus.

Kaliumpermanganatlösung.

($MnO_4K = 158$)

Das Kaliumpermanganat kann nur durch sorgfältiges Umkristallisieren namentlich von dem häufig beigemengten Kaliumchlorat gereinigt werden. Einen Chlorgehalt wird man am besten entdecken durch Reduktion einer Lösung des Permanganates mittels Alkohol oder Oxalsäure bei Gegenwart von chlorfreier Salpetersäure und Prüfung der reduzierten Lösung mittels Silberlösung. Die Verbindung kommt jetzt im Handel in großen wohlausgebildeten Kristallen vor, die als genügend rein angesehen werden können.

Eine andre Art der Titerstellung ist von VOLHARD angegeben worden. Nach dieser mißt man eine annähernd richtig angefertigte Lösung durch Einfließenlassen eines genau gemessenen Volumens in mit Schwefelsäure angesäuertes überschüssiges Kaliumjodid und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit beliebiger Natriumthiosulfatlösung. Anderseits läßt VOLHARD die Lösung eines bestimmten Gewichtes Kaliumbichromat in eine eben solche Kaliumjodidlösung einfließen und bestimmt wiederum mit demselben Thiosulfat das ausgeschiedene Jod. Der hierdurch mögliche Vergleich des unbekannten Permanganates mit dem bekannten Bichromat läßt die Stärke des ersteren berechnen und danach korrigieren. Da wir aber in der volumetrischen Natriumthiosulfatlösung, welche sich mit einer Joddestillation (vergl. Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus) so sehr genau einstellen ließ, schon eine bekannte Lösung von Thiosulfat haben, so können wir das VOLHARDsche Verfahren insofern abkürzen, als wir das durch Permanganat aus Kaliumjodid ausgeschiedene Jod sogleich mit unsrer volum. Thiosulfatlösung messen.

Die Lösung muß vor Licht und Berührung mit organischen Substanzen geschützt aufbewahrt werden, die Flasche darf deshalb nicht mit Kork verschlossen sein.

Aus reinen Kristallen dargestellt, vor Staub geschützt und im Dunkeln aufbewahrt, hält sich die Lösung unbegrenzt lange unverändert, sie darf nicht in eine Bürette mit MOHRschem Quetschhahn eingefüllt werden.

Bei der Bestimmung des Ferrum sulfuricum, der Oxalsäure etc. ist gezeigt, daſs 1 Mol. MnO_4K eine Sauerstoffmenge abgeben kann, welche 5 At. Wasserstoff äquivalent ist. Eine Lösung ist normal, wenn sie soviel des wirksamen Prinzips enthält, als 1 At. Wasserstoff äquivalent ist, danach müssen 1000 ccm Normallösung $^1/_5$ $MnO_4K = 31{,}6$ g oder 1000 ccm $^1/_{10}$Normallösung 3,16 g enthalten. Die Pharmakopöe schreibt eine weder normale noch $^1/_{10}$normale Lösung vor, sondern verlangt eine empirische Lösung von 1 g in 1000 ccm. Eine normale Lösung wäre wegen der auſsergewöhnlich groſsen Schärfe der Reaktion zu stark, dagegen die volumetrische Lösung der Pharmakopöe bei den meisten Anwendungen zu schwach, da sie das Abwägen zu geringer Quantität des zu bestimmenden Körpers zur Folge hat, wenn man nicht mehrere Hundert Kubikzentimeter Lösung bei jeder Bestimmung verwenden will. Es würde sich deshalb empfehlen, eine $^1/_{10}$normale Lösung durch Abwägen von genau 3,16 g Kaliumpermanganat und Lösen in 1000 ccm herzustellen und diese vorrätig zu halten. Wünscht man dennoch in den vorgeschriebenen Fällen mit der vorschriftsmäſsigen Lösung 1 : 1000 zu operieren, so läſst sich diese leicht aus der $^1/_{10}$Normallösung herstellen durch Einflieſsenlassen von 316,5 ccm in einen 1000ccm-Kolben oder 31,65 ccm in einen 100ccm-Kolben und Auffüllen bis zur Marke. Ist die Bestimmung mit einer $^1/_{10}$Normallösung ausgeführt, so lassen sich die bei Anwendung der empirischen Lösung 1 : 1000 gegebenen Zahlen und Berechnungen benutzen, wenn man die verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter mit 3,16 multipliziert, und umgekehrt können die Kubikcentimeter der empirischen Lösung durch Division mit 3,16 in solche der $^1/_{10}$Normallösung verwandelt werden.

1 ccm der Lösung 1: 1000
= 0,002006 g Cu ... ... S. 87
= 0,001772 g Fe .... S. 93
= 0,008797 g $SO_4Fe,7OH_2$ S. 95
= 0,01342 g $FeCy_6K_4,3OH_2$ S. 96
= 0,01041 g $Fe_2Cy_{12}K_6$ .. S. 97
= 0,00241 g SO_4Mn ..... S. 132
= 0,00384 g $SO_4Mn,5OH_2$ S. 132
= 0,0005221 g Mn. S. 134 u. 135
= 0,001433 g SO_4Mn .... S. 135
= 0,0019937 $C_2O_4H_22OH_2$ S. 117

Liquor Natrii chlorati volumetricus.

Zehntel-Normalkochsalzlösung.

(ClNa = 58,5)

Das Kochsalz ist selten reines Natriumchlorid und enthält die jeder einzelnen Saline, aus der es gewonnen ist, eigentümlichen Beimengungen, häufig Magnesiumverbindungen, denen viele Sorten ihre Zerfließlichkeit an feuchter Luft verdanken. Die beste Reinigungsmethode besteht in dem Einleiten von gewaschenem Salzsäuregas in eine gesättigte und filtrierte Lösung von Kochsalz, aus welcher das Kochsalz infolge seiner Unlöslichkelt in konz. Salzsäure fast quantitativ ausfällt. Das ausgefallene Salz wird mit reiner konz. Salzsäure ausgewaschen, getrocknet und, um das in den Kristalllamellen eingeschlossene Wasser zu verjagen, bis fast oder völlig zum Schmelzen erhitzt.

Das Chlor des Natriumchlorides, welches bei deu volumetrischen Bestimmungen in Aktion tritt, ist monovalent, es sind deshalb zu einer Normallösung 58,5 g oder zu $^1/_{10}$Normallösung 5,85 g in 1000 ccm erforderlich.

1 ccm $^1/_{10}$Normalkochsalzlösung = 0,0108 g Ag... S. 77
= 0,017 g NO_3Ag S. 78

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus.

Zehntel-Normalnatriumthiosulfatlösung.

$(S_2O_3Na_2,5OH_2 = 248)$.

Das Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natron, Antichlor, kommt selten so rein im Handel vor, dafs es ratsam wäre, durch Abwägen eine Lösung bestimmter Stärke herstellen zu wollen. Man wägt deshalb besser etwas mehr ab, statt 24,8 g ungefähr 26 g, löst in 1000 ccm und bestimmt die Stärke mit der volum. Jodlösung, mit welcher die Thiosulfatlösung gleiche Stärke haben soll. Schlägt man 10 ccm vor und gebraucht beispielsweise 11,6 ccm $^1/_{10}$Jodlösung so wird man 10 ccm Thiosulfat auf 11,6 ccm verdünnen oder zu 1000 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung 861,1 ccm nehmen müssen. Man kann auch, wie bei der Anfertigung der volum. Jodlösung gezeigt ist, das leicht zu handhabende konstant zusammengesetzte Kaliumjodid zu Grunde legen, aus diesem das Jod destillieren und hiermit das Thiosulfat messen, um zu erfahren, in welchem Verhältnisse man zur Herstellung einer normalen Lösung verdünnen mufs.

1 ccm $^1/_{10}$Normalthiosulfatlösung

= 0,00355 g Cl	S. 75 u. 80
= 0,003575 g CaO_2Cl_2	S. 80
= 0,0056 g Fe	S. 89
= 0,0116 g CO_3Fe	S. 89
= 0,0278 g $SO_4Fe,7OH_2$ . .	S. 89
= 0,027 g $HgCl_2$	S. 98
= 0,0235 g Hg_2Cl_2	S. 98
= 0,0127 g J	S. 99
= 0,005216 g CrO_4KH . . .	S. 104
= 0,010783 g CrO_4Pb	S. 105
= 0,0075 g Cr_2O_3FeO	S. 105
= 0,008 g Br	S. 107
= 0,0119 g BrK	S. 107
= 0,0020416 g ClO_3K	S. 109
= 0,0166 g JK	S. 112

= 0,00337 g NO_3K .... S. 114
= 0,00316 g MnO_4K ...... S. 115
= 0,01625 g Fe_2Cl_6 .... S. 128
= 0,01195 g PbO_2 .... S. 137
= 0,0103 g BrNa .... S. 138
= 0,00585 g ClNa .... S. 139
= 0,015 g JNa .... S. 140
= 0,00283 g NO_3Na ...... S. 141

Solutio Phenolphtaleïni.

Phenolphtaleïnlösung.

Die Lösung dieses Körpers wird nicht zum Messen gebraucht, sondern sie soll durch ihre charakteristische Farbe das Vorwalten der einen oder andern Kategorie von Körpern anzeigen. Wegen dieser Eigenschaft, daſs der Körper nur als Indikator wirkt, ist ein so genaues Abwägen desselben zur Herstellung dieser Lösung, wie es bei den volumetrischen Lösungen geboten war, nicht erforderlich.

Je reiner das Präparat ist, desto vorzüglicher und vollkommener ist seine Wirkung. Das reine Phenolphtaleïn hat die Formel $C_{20}H_{14}O_4$ und wird nach Baeyer dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid und 10 Tln. Phenol mit 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 115—120° C. und ist demnach das Phtaleïn des Phenols. Die Reaktion verläuft nicht so quantitativ, daſs nicht auch viele Nebenprodukte entstehen, und diese sind es gerade, die die vorzüglichen Eigenschaften verdecken können, namentlich enthält die Masse harzartige Körper, die nach Zusatz von Säuren zu der Lösung des Körpers nicht wie das Phenolphtaleïn farblos werden. Ist das Produkt sorgfältig mit Benzol ausgezogen, mehrmals in Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt worden, so muſs es eine fast weiſse körnige Masse von 250° C. Schmelzpunkt darstellen, die in Wasser fast gar nicht, in Alkohol leicht löslich ist, schwach saure Eigenschaften

besitzt, dessen Lösung von Alkalien intensiv rot gefärbt wird, und welche Lösung von Säuren, aber nicht von Kohlensäure, wieder vollständig entfärbt wird. LUCK in Höchst hat zuerst diese Eigenschaften zu volumetrischen Zwecken benutzt, um an der intensiv roten Farbe das Vorwalten von alkalisch reagierenden Körpern und an der Farblosigkeit das Vorwalten freier Säure in einer Flüssigkeit zu erkennen. Nachdem man sich von der Reinheit des Präparates überzeugt hat, löst man ungefähr 1 g in 100 g oder ccm verdünntem Weingeist. Gibt man von dieser Lösung nur 1—2 Tropfen in mehrere Hundert Kubikcentimeter zu untersuchende Flüssigkeit, so bemerkt man meistens wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers in Wasser eine opalisierende Trübung, die aber die grofse Empfindlichkeit des Körpers durchaus nicht beeinträchtigt.

Tinctura Coccionellae.

Kochenille-Tinktur.

Die Kochenille ist das Weibchen des Insektes Coccus Cacti. Der Farbstoff in dem Insekt ist Karminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$, die auch in den Blüten von Monarda didyma vorkommt. Die Säure bildet ein rotes amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Säuren verwandeln die Farbe in Gelb mit einem Anfluge von Rot, Alkalien rufen eine violette Farbe hervor. Freie Koblensäure beeinflufst nur wenig den scharfen Farbenübergang aus Gelb in Violett, dagegen steht die Karminsäure darin dem Lakmus und besonders dem Phenolphtaleïn nach, dafs sie eine zu starke Säure ist, und deshalb schwächere Säuren, sogar Essigsäure, nicht mit ihr als Indikator gemessen werden können, denn Alkaliacetate rufen, wenn auch in schwächerem Mafse, die violette Farbe wie Alkalien und Alkalikarbonate hervor, und folgerichtig bringen nachher auch starke Mineralsäuren die violette Farbe nicht mit einem scharfen Übergange wieder zum Verschwinden, da diese ja

zunächst gebunden werden und dafür Essigsäure frei wird.

Ungefähr 3 g Kochenille werden mit einem Gemisch von 50 ccm Weingeist und 200 ccm Wasser maceriert und dann filtriert. Unzerstoſsene Kochenille soll nicht so viel fremde Bestandteile schleimartiger und eiweiſsartiger Natur in Lösung geben als zerstoſsene. Obschon die Karminsäure sehr leicht löslich in Wasser ist, wird ein Zusatz von Weingeist zu empfehlen sein, weil durch denselben weniger fremde Körper oben erwähnter Natur ausgezogen werden, sowie auch die Lösung nicht zum Schimmeln und Faulen neigt.

Lakmus.

Die blauen kubischen Stücke des Lakmus, welche im Handel vorkommen, enthalten den Farbstoff einer Flechtenart, dem bei der Bereitung, teils um die Intensität der Farbe zu erhöhen, teils in verfälschender Absicht, sowie auch wohl um den Pflanzenauszug besser eintrocknend zu machen, groſse Mengen Calciumkarbonat, Calciumsulfat und kleinere Mengen Alaun und Kaliumkarbonat zugesetzt werden. Auſserdem enthalten die Stücke Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und sehr häufig Indigo. Wegen dieser vielen Beimengungen wird der erste Auszug sehr unrein und wird am besten weggegossen, er enthält das meiste Kaliumkarbonat. Man übergieſst dann wiederum mit destilliertem Wasser, läſst 1 Tag stehen und filtriert alsdann. Dieser Auszug enthält noch so viel Alkali, daſs er nicht sofort von einer sehr kleinen Menge Säure gerötet wird, man muſs ihn deshalb durch tropfenweisen Zusatz von höchst verdünnter Säure bis zur violetten Farbe versetzen.

Die Lakmuslösung wird von freien Alkalien und alkalischen Erden blau, von Säuren rot gefärbt. Die stärkeren Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure etc. färben intensiv hellrot, die schwächeren, Kohlensäure und Borsäure, vermögen das Blau nicht ganz wegzunehmen, indem das entstehende schwache Rot immer einen Stich ins Blau, also eine mehr violette Farbe behält.

Der Lakmus ist zu volumetrischen Bestimmungen nicht so angenehm in seiner Anwendung, wie Phenolphtaleïn, weil der oben erwähnte störende Einfluſs der Kohlensäure bei Bestimmung der Alkalien durch Wegkochen beseitigt werden muſs, ebenso müssen die volumetrischen Lösungen der Alkalien vollkommen kohlensäurefrei sein. Auf das Phenolphtaleïn ist freie Kohlensäure fast ohne alle Wirkung.

Die Lakmuslösung zeigt die Eigentümlichkeit, dafs sie in verschlossenen Gefäfsen rot wird, mit der Luft in Berührung gebracht, nimmt sie die blaue Farbe rasch wieder an. Man bewahrt sie deshalb in einem weithalsigen Gefäfse mit Filtrierpapier oder einem Leinenlappen überspannt auf.

Da Lakmus als Indikator und nicht als Mefsflüssigkeit dient, ist eine bestimmte Konzentration nicht erforderlich, man fügt der zu untersuchenden Flüssigkeit nur so viele Tropfen bei, dafs eine ganz schwach blaue resp. rote Färbung entsteht.

Normalschwefelsäure.

$(SO_4H_2 = 98)$

Bei vielen Bestimmungen, namentlich solcher Körper, welche mit Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung eingehen, wendet man deshalb zweckmäfsiger diese Säure als die volumetrische Salzsäure an, weil sie weniger flüchtig ist und beim Kochen der zu untersuchenden Lösung Verflüchtigung gar nicht stattfindet. Bei der Bestimmung des Ammoniaks im Harn, S. 156, ist sie allein nur anwendbar.

Wegen ihrer Eigenschaften kann man die Säure nicht durch Abwägen in Substanz auf ihre richtige Konzentration bringen, man kann aber sehr wohl, wie die volumetrische Salzsäure, die Stärke einer beliebigen Säure von etwa 1,04 spez. Gew. mit höchst fein geriebenem isländischen Doppelspat (Calciumkarbonat), wenn derselbe vor dem Säurezusatz mit Wasser angerührt worden ist, oder mit Normalalkali bestimmen und nach der Berechnung wie Acidum hydrochloricum volumetricum verdünnen.

Die richtig gestellte Lösung enthält, da Schwefelsäure bivalent ist, $^1/_2$ Mol. Schwefelsäuremonohydrat, $^1/_2$ $\frac{SO_4H_2 = 98}{2} = 49$ g in 1000 ccm.

Der Wert eines Kubikcentimeters ist genau derselbe wie Acidum hydrochloricum volumetricum.

Normalsalpetersäure.

$(NO_3H = 63)$

Es ist uns schon mehrfach vorgekommen, dafs mit der volumetrischen Salzsäure Nachteile verbunden waren, welche die Anwendung einer andern Säure wünschenswert erscheinen liefs. So z. B. bei der Lösung des aus Kalium sulfuricum gefällten Bleikarbonates bildet Salzsäure schwer lösliches Bleichlorid, und Schwefelsäure unlösliches Bleisulfat, und hat Salpetersäure entschiedene Vorzüge vor beiden Säuren. Die Säure ist monovalent,



mufs also in 1000 ccm 63 g Salpetersäurehydrat enthalten. Wie bei Salzsäure und Schwefelsäure, ist Abwägen nicht möglich, sondern man kann nur eine beliebige Säure, am besten solche von ungefähr 1,04 spez. Gew. mit Normalalkali messen und so weit verdünnen, dafs so viel Säure, als man vorgeschlagen hat, auf dasselbe Volum gebracht wird, als man Alkali verbraucht hat. Man kann auch, wie bei Normalsalzsäure, mit einer gewogenen Menge isländischem Doppelspat die Stärke einer beliebigen Säure bestimmen und nach Berechnung verdünnen.

Der Wert eines Kubikcentimeters ist gleich dem der Normalsalzsäure.

Normaloxalsäure.

$(C_2O_4H_2, 2OH_2 = 126$ oder $C_2O_4H_2 = 90)$

Die einzige Säure, welche infolge ihrer Eigenschaften zu alkalimetrischen Zwecken in Substanz abgewogen werden kann, ist die Oxalsäure, und kann sie mit Vorteil, weil sie fast luftbeständig und konstant zusammengesetzt ist, als Urmafs für die volum. Alkalilösungen und rückwärts mit diesen zum Einstellen andrer Säuren dienen.

Die Oxalsäure des Handels enthält häufig Calcium und fast immer Kalium, nach dem Glühen im Platintiegel verraten sich beide als Rückstand.

Man reinigt sie am besten durch 3—4maliges Umkristallisieren. Man löst in mäfsig warmem Wasser bis zur Sättigung, läfst erkalten und beseitigt die auskristallisierte Säure, welche den gröfsten Teil des Bioxalates enthält. Die klar abgezogene Lösung weiter verdunstet gibt schon ziemlich reine Säure, die Mutterlauge wird wieder entfernt. Mit dem mittleren Teile verfährt man noch 2—3mal ebenso, wo alsdann ganz reine Säure resultiert.

Die auskristallisierte Säure enthält 2 OH_2 und kann an warmer Luft, aber nicht über 60° C., oder über Schwefelsäure getrocknet werden, bei 98° C. schmilzt sie schon und beginnt sich zu zersetzen, wenn sie nicht ganz trocken war. Von dieser Säure wägt man, da sie bivalent ist, ½ Mol., also 63 g ab, welche in 1000 ccm gelöst werden.

Die ganz trockne Säure kann bei sehr allmählichem Erhitzen sublimiert werden, am besten in einem Glaskolben, wobei sie sich in der oberen Hälfte als feste Kruste ansetzt und nach dem Absprengen des Bodens abgenommen werden kann. Sie haftet anfänglich fest am Glase, löst sich aber nach einiger Zeit, natürlich trocken aufbewahrt, leicht ab. Sie hat durch die Sublimation ihr Kristallwasser verloren und ist jetzt $C_2O_4H_2 = 90$, und müfsten demnach von der sublimierten Säure 45 g für 1000 ccm

genommen werden. Wo es auf grofse Genauigkeit ankommt, ist die sublimierte Säure vorzuziehen.

Die Säure ist so schwer löslich, dafs eine Normalsäure bei Wintertemperatur Kristalle ausscheidet, weshalb es ratsam ist, eine $^1/_2$normale Lösung herzustellen, von der dann 200 ccm zu 1 l $^1/_{10}$Normallösung erforderlich ist.

Das Licht ist nicht ohne Einflufs auf dieselbe, weshalb sie im Dunkeln aufbewahrt werden mufs.

Da sie bivalent ist, enthält sie, wie oben bemerkt, $^1/_2$ Mol. in 1000 ccm Normallösung. Beim Gebrauch derselben als Desoxydationsmittel, z. B. bei der Bestimmung des Kaliumpermanganates, nimmt sie eine Sauerstoffmenge auf, welche 2 At. H äquivalent ist, demnach wirkt die Normalsäure als Säure sowohl, wie als desoxydierender Körper gleich stark, nämlich monovalent. Als Säure ist 1 ccm gleich dem von 1 ccm Normalsalzsäure und jeder andern Normalsäure, und als Desoxydationsmittel nehmen 1000 ccm beim Übergang in Kohlensäure soviel Sauerstoff auf, als 1 At. H äquivalent ist, und da 1 Mol. Kaliumpermanganat, welches mit der Säure gemessen wird, eine Sauerstoffmenge abgibt, welche 5 At. H äquivalent ist, so entsprechen 1000 ccm Normaloxalsäure $^1/_5$ Mol. $= \frac{158}{5} = 31{,}6$ g MnO_4K Kaliumpermanganat.

Unsre Säure ist aber aus oben angeführten Gründen $^1/_2$normal, folglich sind 1000 ccm $= 15{,}8$ g, oder 1 ccm $^1/_2$Normaloxalsäure gleich 0,0158 g Kaliumpermanganat. S. 117.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure in der Luft wurde das Barytwasser mit Oxalsäure bestimmt, und wenn sie zu diesem Zwecke 2,8636 in 1 l enthält, entspricht, unabhängig von der Konzentration des Barytwassers, 1 ccm Oxalsäure, welcher nach der Absorption bei Anwendung gleicher Mengen Barytwasser weniger verbraucht wurde als vor der Absorption, 0,001 g CO_2. S. 171.

Normalammoniaklösung.

$(NH_3 = 17)$

Die Anfertigung von Normalkalilösung ist schon von der Pharmakopöe vorgeschrieben. In vielen Fällen, wo die Flüchtigkeit nicht störend wirkt, und in den Fällen, wo eine Säure zurückgemessen wurde bei Gegenwart eines durch Kali fällbaren Körpers, z. B. bei Calcium carbonicum praecipitatum, kann es wünschenswert sein, Ammoniak anzuwenden, weil es leichter kohlensäurefrei zu erhalten und weil es Calciumoxyd nicht fällt.

Das Ammoniak kann natürlich noch weniger als das Kali in Substanz abgewogen werden und mufs ähnlich wie das Kali aus einer stärkeren Lösung, etwa solche von 0,988 spez. Gew.,

nach dessen genauer Bestimmung mit einer Normalsäure, passend verdünnt werden. Aber aufserdem kann der Salmiak als Ausgangspunkt acidimetrischer Messungen dienen. Man gibt das Äquivalent 53,5 g $ClNH_4$, oder, da hierzu der Apparat zu klein sein würde, den fünften Teil, also 10,7 g in den Destillierkolben S. 84 und verdünnt das Destillat auf 200 ccm.

Das Ammoniak ist monovalent und enthält in 1000 ccm 17 g NH_3, und ist der Wert von 1 ccm gleich dem von 1 ccm Normalkalilösung.

Ferrocyankalium.

($FeCy_6K_4$, $3OH_2 = 422$)

Das Handelssalz enthält oft viel Kaliumsulfat, von welchem es durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt werden mufs. Die Wirkung des reinen Salzes ist bei Kaliumpermanganat, Zinksulfat und in der Einleitung S. 39 dem Kobalt gegenüber genügend dargelegt und auch die Verschiedenartigkeit der Wirkung hervorgehoben.

1 ccm Normalferrocyankalium = 0,0316 g MnO_4K ..... S. 116
= 0,574 g SO_4Zn, $7OH_2$. S. 149

Mercurinitratlösung.

Der beste Ausgangspunkt für eine Queksilberlösung ist das metallische Quecksilber, welches man vorher durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure oder Quecksilberchloridlösung reinigt. Eine sehr gute Reinigung besteht darin, das Quecksilber in einer Porzellanreibschale 10 Minuten lang mit 1/80 Liquor Ferri sesquichlorati zu verreiben und dann mit Wasser abzuschlämmen, das entstehende Quecksilberchlorür verteilt das Quecksilber in feine Kügelchen, welche sich beim Trocknen wieder vereinigen. Es läfst sich leicht abwägen, wenn man sich beim letzten Einstellen eines Haarröhrchens bedient, mit dem man durch Aufsaugen wegnimmt oder zugibt. Zu der Verwendung zur Kochsalzbestimmung im Harn Seite 154 werden 17,06 g in überschüssiger chlorfreier Salpetersäure gelöst und durch Kochen alles Oxydul in Oxyd übergeführt und nach dem Abdampfen des gröfsten Teiles der überschüssigen Salpetersäure in 1000 ccm gelöst.

1 ccm Mercurinitratlösung ist gleich 0,01 g ClNa S. 155.

Bei der Bestimmung des Harnstoffes im Harn Seite 157 mufste die Lösung 71,5 g Quecksilber enthalten. Diese Menge wird ebenso wie vorhin gereinigt und gelöst in 1000 ccm und entspricht alsdann

1 ccm Mercurinitratlösung = 0,01 g CH_4N_2O Harnstoff S. 159.

Normaluranlösung.

Bei der Herstellung der Lösung durch Abwägen kann man sich nur des konstant zusammengesetzten Uransesquioxydes $Ur_2O_3 = 288$ bedienen. Dieses Oxyd mufs frei sein von niedrigen Oxyden, es darf daher dessen Lösung Kaliumpermanganat nicht entfärben. Das Sesquioxyd löst sich bei längerem Erwärmen und Digerieren auf. Man nimmt davon $\frac{288}{3} = 96$ g auf 1000 ccm. Das im Handel vorkommende Uranacetat ist meistens rein, kann aber nicht abgewogen werden, da es wechselnde Mengen Kristallwasser enthält. Man macht sich deshalb eine Normalnatriumphosphatlösung und stellt auf diese eine beliebige Uranlösung ein.

1 ccm Normaluranlösung = 0,0326 g PO_4H_3. S. 142.

Normalnatriumphosphatlösung.

$(PO_4Na_2H, 12OH_2 = 358)$

Das Salz darf mit Silber keinen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Silberchlorid geben, mit Baryumchlorid keinen in Salz- oder Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, mit Ammoniak übersättigt keine unlösliche Calcium- oder Magnesiumverbindung fallen lassen. In neutraler Lösung mufs mit Silbernitrat ein rein weifser, nicht gelber Niederschlag von Silberphosphat entstehen. Es darf ferner nicht verwittert sein.

Eine monovalente Lösung enthält $^1/_3$ Mol = 119,3 g in 1000 ccm, sie entspricht dann $^1/_2$ Pb, $^1/_2$ Ca, 1 Ag, weil in den entstehenden Niederschlägen aller Wasserstoff durch Metall vertreten ist, wie die Formeln zeigen: $P_2O_8Pb_3$; $P_2O_8Ca_3$; PO_4Ag_3.

Magnesium, Mangan und Uranyl (Ur_2O_2) ersetzen nur $^2/_3$ des vertretbaren Wasserstoffes $PO_4Mg(NH_4)$; $PO_4Mn(NH_4)$; $PO_4(Ur_2O_2)(NH_4)$. Die normale Lösung entspricht deshalb nur $^1/_3$ Mg, Mn, Ur_2O_2.

Da die Lösung zum Einstellen einer Uranlösung dient, um mit dieser rückwärts Phosphorsäure zu messen, so läfst sich ja leicht aus der Menge abgewogenen Natriumphosphates unabhängig von allen Gleichungen rückwärts auf die zu bestimmende Phosphorsäure schliefsen.

Fehling'sche Lösung.

Der Kupfervitriol kann Eisen enthalten, welches nach dem Ausfällen eines Teils der Lösung mit Schwefelwasserstoff im Filtrate nach Übersättigen mit Ammoniak erkannt werden kann.

34,64 g genau gewogenes reines, kristallisiertes, nicht verwitter-

tes Kupfersulfat $SO_4Cu, 5OH_2$ werden in ungefähr 160 ccm Wasser gelöst, anderseits werden in einem Literkolben ungefähr 143 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) in 600—700 ccm Natronlauge von 1,12 spez. Gew. gelöst und die Kupferlösung langsam unter stetigem Umschütteln einfliefsen gelassen und bis zur Marke das Glas der Kupferlösung nachgespült.

1 ccm FEHLINGsche Lösung = 0,005 g $C_6H_{12}O_6$ Glykose, Fruchtzucker, Harnzucker etc. S. 160

1 ccm FEHLINGsche Lösung = 0,00475 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ Saccharose oder Rohrzucker ..... S. 144

Kieffer'sches Reagens.

Bei vielen Neutralsalzen der schweren Metalle übt die Säure trotz vollständiger Bindung auf Lakmus noch eine saure Reaktion und ist deshalb mittels dieses Indikators in einer Flüssigkeit freie Säure von gebundener nicht zu unterscheiden, wohl ist dies aber mittels des KIEFFERschen Reagens möglich. Dasselbe wird dargestellt durch schwaches Übersättigen einer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak und stellt eine Lösung von Kupferoxyd in Ammoniak dar, wobei die Anwesenheit des entstandenen Ammoniumsulfates nicht nachteilig ist. Es sind also 2 basische Körper in Lösung, welche mit der zu messenden Säure lösliche Verbindungen bilden, so lange freie Säure vorhanden ist; sobald alle Säure gesättigt ist, fällt das neu hinzutretende Ammoniak gelöstes Kupferoxyd aus der Untersuchungsflüssigkeit aus, und das durch das Ammoniak in Lösung gehaltene Kupferoxyd des Reagens fällt mit; diese entstehende, auf schwarzer Unterlage oder bei durchfallendem Lichte sehr scharf bemerkbare entstehende Trübung zeigt die Neutralisierung aller freien Säure an.

Das Reagens mufs etwas mehr freies Ammoniak, als zur Lösung des Kupferoxydes nötig ist, enthalten, damit es nicht mit der Zeit einen Bodensatz fallen läfst. Zur Bereitung einer Normallösung stellt man eine beliebige Lösung mit Normalsalzsäure genau ein und ist dann auch 1 ccm KIEFFERsches Reagens ebenso stark wie 1 ccm Normalkali, Normalammoniak etc.

Nessler'sches Reagens.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung.

50 g Kaliumjodid werden in ungefähr 50 ccm heifsem, destilliertem Wasser gelöst, anderseits bereitet man sich eine heifs konzentrierte Quecksilberchloridlösung von ungefähr 25 g Quecksilberchlorid und giefst von dieser so lange unter Umrühren in die heifse Kaliumjodidlösung, als der entstehende rote Niederschlag sich noch lösen kann. Fängt der Niederschlag an, blei-

bend zu werden, so filtriert man und gibt eine Lösung von 150 g Kaliumhydrat in 300 ccm Wasser und noch einige Kubikcentimeter der Quecksilberchloridlösung zu und verdünnt auf 1000 ccm. Das Doppeljodid ist so beständig, dafs Kali das Quecksilber nicht ausfällt. Nach dem Absetzenlassen und völliger Klärung wird die Lösung abgezogen und in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Ein sich noch bildender Bodensatz hindert nicht ihre Anwendung. Die Lösung gibt mit den geringsten Spuren Ammoniak einen Niederschlag und dient deshalb zur Prüfung auf Ammoniak in Wasser. Seite 160.

Volumetrische Indigolösung

zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

1 Tl. fein zerriebenes, reines Indigotin (nicht käuflicher Indigo) wird allmählich in 6 Tle. rauchende Schwefelsäure eingetragen mit der Vorsicht, dafs Erwärmung vermieden wird, zu welchem Zwecke das Gefäfs in kaltes Wasser eingestellt wird. Die durch Stehen geklärte tiefblaue Flüssigkeit wird in die 40-fache Menge dest. Wasser gegossen, gemischt, filtriert und zum Gebrauche aufgehoben.

Von dieser Lösung verdünnt man einen Teil so weit, dafs sie in Schichten von 12—15 mm anfängt durchsichtig zu werden.

Zur Prüfung der Indigolösung hält man sich eine volumetrische Salpeterlösung vorrätig, welche 0,001 g Salpetersäureanhydrat (N_2O_5) in 1 ccm entspricht. Sie hat genau diese Stärke, wenn man 1,871 g reines trocknes Kaliumnitrat in 1000 ccm dest. Wasser löst.

Nimmt man von dieser Salpeterlösung 3 ccm, entsprechend 0,003 g N_2O_5, verdünnt auf 25 ccm, versetzt diese rasch mit 50 ccm konz. salpetersäurefreier Schwefelsäure, so läfst sich nach der bei Wasser, Seite 165 beschriebenen Methode durch Zufliefsenlassen obiger Indigolösung aus einer Bürette das Verhältnis der unbekannten Indigolösung zur bekannten Salpeterlösung ermitteln. Nach dem Ergebnis dieses Versuches mufs die Indigolösung ungefähr gleiche Stärke haben wie die Salpeterlösung, d. h. zu den auf 25 ccm verdünnten 3 ccm Salpeterlösung müssen zwischen 20—25 ccm Indigolösung gebraucht werden und bei weniger Verbrauch mufs passende Verdünnung eintreten.

Nach Ausführung dieser Bestimmung weifs man ganz genau, wieviel Salpetersäure 1 ccm Indigolösung entspricht, und wird dieser Wert bei der Untersuchung des Wassers zu Grunde gelegt.

Volumetrische Seifenlösung

zur Bestimmung der Härte des Wassers.

Zunächst stellt man sich reine Kaliseife auf die Weise dar, daſs man 150 g Bleipflaster, nachdem dasselbe auf dem Wasserbade erweicht ist, mit 40 g reinem Kaliumkarbonat zur gleichförmigen Masse verreibt und diese mit starkem Alkohol auszieht. Der alkoholische Auszug wird, wenn nötig, zuerst filtriert, durch Destillation aus einer Retorte von Alkohol befreit und die zurückbleibende Seife auf dem Wasserbade getrocknet.

20 g dieser Kaliseife werden in 1000 ccm Alkohol von 56° Tr. gelöst.

Diese Seifenlösung wird mit bekannter Calciumlösung eingestellt. Da die Baryumverbindungen meistens luftbeständiger sind, so nimmt man zweckmäſsig statt der Calciumverbindung eine äquiv. und ebenso wirkende Baryumverbindung. Man löst 0,559 g bei 100° C. getrocknetes chem. reines Baryumnitrat $(NO_3)_2Ba$, oder chem. reines Baryumchlorid $Cl_2Ba,2OH_2$ in 1000 ccm Wasser. 100 ccm dieser Lösung enthalten soviel Baryt, als 12 mg CaO, d. i. 12 deutschen Härtegraden äquivalent sind.

Auf diese Baryumlösung stellt man die Seifenlösung so ein, daſs zu 100 ccm Baryumlösung = 12 mg CaO, 45 ccm Seifenlösung erforderlich sind. Man läſst zu 100 ccm der Baryumlösung so lange von der alkoholischen Seifenlösung zuflieſsen, bis der bei Härtebestimmung des Wassers beschriebene Schaum entsteht. Die Seifenlösung erwies sich jedenfalls als zu stark und muſs nach dem Ergebnis dieser Bestimmung passend verdünnt werden. Sind z. B. 18,7 ccm Seifenlösung auf 100 ccm Baryumlösung verbraucht worden, so müssen 18,7 auf 45 ccm oder 415,5 ccm auf 1000 ccm mittels Alkohol von 56° Tr. verdünnt werden, und diese Lösung nochmals durch eine Bestimmung kontrolliert werden.

Wenn 45 ccm 12 mg oder 0,012 g CaO in 100 ccm untersuchtem Wasser entsprechen, so entsprechen sie 12 g CaO, d. i. 12 Härtegraden in 100000 Tln. Wasser. S. 166.

Bezugsquelle für volumetrische Lösungen.

Die Firma Dr. Carl Roth & Co. in Berlin NW., Scharnhorststraſse 7, fertigt als Spezialität Titrierflüssigkeiten und chemisch reine Reagenzien, und kann diese Firma demjenigen, welcher sich die volumetrischen Lösungen nicht selbst machen will, als zuverlässige Bezugsquelle empfohlen werden.

Register.

Druck von J. F. Richter, Hamburg.